

Untersuchung des Reaktionsvermögens
von Bleichlorid, Kupferchlorid, Zinkoxyd
und Nickeloxyd mit einer
elektrisch eichbaren
Differential-Thermo-Analysen-Apparatur

HANS LEIS

1967

UNTERSUCHUNG DES REAKTIONSVERMÖGENS
VON BLEICHLORID, KUPFERCHLORID, ZINK-
OXID UND NICKELOXID MIT EINER ELEK-
TRISCH EICHBAREN DIFFERENTIAL-THERMO-
ANALYSEN-APPARATUR

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt

von

Hans Leis

aus

Fürth/Bayern

Mai 1967

UNIVERSITÄT DES SAARLANDES
FACHBEREICH CHEMIE
LEHRGEBIET ORGANISCHE CHEMIE
LEHRSTUHL FÜR ORGANISCHE CHEMIE
LEHRSTUHL FÜR ORGANISCHE CHEMIE
LEHRSTUHL FÜR ORGANISCHE CHEMIE

Lehrstuhl-Präsident

Prof.

Lehrstuhl für Organische Chemie

Prof.

Lehrstuhl für Organische Chemie

Prof.

Lehrstuhl für Organische Chemie

Prof.



1. Berichterstatter: Prof.Dr.G.-M.Schwab
2. Berichterstatter: Prof.Dr.A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 26.7.1967

Inhaltsverzeichnis

Vorwort

1. Aufmerksam über den Mechanismus des Diffusions
in festen Stoffen, insbesondere von Polymer-
reaktionen

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab,

danke ich herzlich für die Überlassung des Themas
und seine wohlwollende Förderung.

III. Quantitative Differential-Themen-Auswahl

1. Aufmerksam auf Differentialgleichung
2. Anwendungsbeispiele
3. Anwendungsbeispiele
4. Anwendungsbeispiele
5. Anwendungsbeispiele
6. Anwendungsbeispiele

IV. Zusammenfassung

1. Zusammenfassung
2. Zusammenfassung
3. Zusammenfassung

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet



Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung

1

I. Allgemeines über den Mechanismus der Diffusion in festen Stoffen, insbesondere von Pulverreaktionen

4

II. Fehlordnungsart von PbCl_2 , CuCl , ZnO , NiO und der Einbau von Fremdionen

7

Bleichlorid

8

a) Fehlordnungsart

8

b) Einbau der Fremdionen

10

Kupfer(I)chlorid

14

a) Fehlordnungsart

14

b) Einbau der Fremdionen

15

Zinkoxid

18

a) Fehlordnungsart

18

b) Einbau der Fremdsubstanzen

19

Nickeloxid

20

a) Fehlordnungsart

20

b) Einbau der Fremdzusätze

21

III. Quantitative Differential-Thermo-Analyse

24

1. Allgemeine Kalorimetergleichung

25

2. Wärmeaustauschkonstante K

28

3. Gesamtwasserwert G

29

4. Reaktionsenthalpie

30

5. Reaktionsgeschwindigkeit

31

6. Aktivierungsenthalpie und Reaktionsordnung

32

IV. Apparatur

34

1. Ofen

35

2. Steuergerät

36

3. Registriergerät

38

	Seite
V. <u>Eichung der Apparatur</u>	40
1. Thermoelemente	40
2. Absolute Temperatur	43
3. Leistungsmessung	45
4. Wärmeaustauschkonstante K	47
5. Gesamtwasserwert G	51
VI. <u>Darstellung der Substanzen und der Reaktions- gemische</u>	52
VII. <u>Durchführung der Messungen</u>	61
VIII. <u>Versuchsergebnisse</u>	62
1. Die Pulverreaktion von PbCl_2 mit BaO	65
a) Bestimmung der Reaktionsenthalpie	65
b) Temperaturverlauf des Umsetzungsgrades in Abhängigkeit von der Dotierung	71
2. Die Pulverreaktion von CuCl mit BaO	73
a) Bestimmung der Reaktionsenthalpie	73
b) Temperaturverlauf des Umsetzungsgrades in Abhängigkeit von der Dotierung	76
3. Die Pulverreaktion $\text{ZnO} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{CuO}$	78
4. Die Pulverreaktion $\text{NiO} + \text{MoO}_3 = \text{NiMoO}_4$	80
IX. <u>Diskussion des Reaktionsverlaufs und Folgerun- gen der Ergebnisse</u>	83
X. <u>Zusammenfassung</u>	86
Literaturverzeichnis	88
Bildteil	90

EINLEITUNG

Reaktionen zwischen festen Stoffen sind lange Zeit unbeobachtet geblieben, da der Begriff des festen Zustands im Widerspruch zur Vorstellung einer Beweglichkeit seiner Bausteine stand. Die ersten Voraussetzungen für das Verständnis von Festkörperreaktionen schufen HEDVALL und TAMMANN, die zeigten, daß ein Reaktionsvermögen fester Stoffe vorhanden ist, oft sogar mit einer erstaunlich hohen Geschwindigkeit. Weitere Untersuchungen in erster Linie von SMEKAL, FRENKEL, JOST und ZWICKLY veranlaßten SCHOTTKY und WAGNER, eine Theorie über die Fehlordnung in Ionenkristallen aufzustellen. Diese Theorie der reversiblen Fehlordnungszustände geht von der Vorstellung aus, daß der Transportvorgang auf Grund eines Platzwechsels von Teilchen auf normalen Gitterplätzen sehr unwahrscheinlich ist, jedoch eine bestimmte Anzahl Teilchen fehlgeordnet und somit beweglich ist.

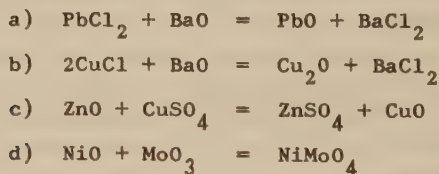
Die Zahl und Art der von ihren normalen Plätzen abdissoziierten Ionen steht in einem gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Temperatur. Die Bestimmung der Fehlstellenkonzentration ist daher eine wichtige Voraussetzung für die Aufklärung des Ablaufs der Reaktion.

Auf Grund der Konzentrationsunterschiede, die an den Berührungsflächen der miteinander reagierenden Stoffe vorhanden sind oder während der Reaktion ausgebildet werden, erfolgt die Diffusion. Zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus, der vom Diffusionsmechanismus im Innern und den Vorgängen an den Phasengrenzflächen abhängt, müssen alle Teilvorgänge bekannt sein.

Da das Zusammenwirken der einzelnen Reaktionspartner eine Vielzahl von Wechselwirkungsvorgängen bedingt, ist eine Detailaufklärung erschwert. Oft läßt sich jedoch durch geeignete Bedingungen der Diffusionsstrom durch die Grenzflächen so groß halten, daß die Gitterdiffusion geschwindigkeitsbestimmend wird. Diese hat von allen möglichen Diffusionsarten (Gitter-, Oberflächen- und Korngrenzendiffusion) die größte Aktivierungsenergie. Verläuft dann die Diffusion in thermodynamisch bestimmter Weise, was immer zu prüfen ist, so ist aus dem meßbaren Totalverlauf die Reaktion quantitativ erfaßbar.

Im Gegensatz zu den übrigen Aggregatzuständen der Materie beeinflussen die individuellen Struktureigenschaften fester Stoffe die Umsatzprozesse verschieden, so daß ein einheitlicher Mechanismus unwahrscheinlich ist und daher für jede Festkörperreaktion speziell modifiziert werden muß.

Unsere Aufgabe bestand darin, mit Hilfe einer elektrisch eichbaren Differential-Thermo-Analysen-(DTA) Apparatur vier Reaktionen zu untersuchen, nämlich:



Die Substanzen kamen als Pulvergemische zur Reaktion. Die Fehlordnung der Ausgangsstoffe PbCl_2 , CuCl , ZnO und NiO wurde durch Einbau verschiedenwertiger Fremdstoffen in verschiedenen Konzentrationen definiert verändert. Die Aktivitätsbeeinflussung wirkt sich in einer Beschleunigung oder Verzögerung des chemischen Prozesses aus.

Damit ergab sich für uns das Problem, durch Beobachtung der Reaktionskinetik Gesetzmäßigkeiten der durch die Dotierung verursachten Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit zu suchen, um daraus ein Modell des wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus abzuleiten.

I. ALLGEMEINES ÜBER DEN MECHANISMUS DER DIFFUSION IN FESTEN STOFFEN, INSBESONDERE VON PULVERREAKTIONEN

Beim Ablauf chemischer Umsetzungen fester Stoffe, bei denen sich wieder feste Phasen bilden, ist mit einem Materiefluß durch Kristalloberflächen, Korngrenzen und Gitter zu rechnen. Für die Ausbreitung einer diffundierenden Komponente können die FICK'schen Gesetze benutzt werden, nach welchen bekanntlich die in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt senkrecht zur Richtung des Konzentrationsgefälles diffundierende Menge dem Konzentrationsgefälle proportional ist. Die quantitativen Untersuchungen außerordentlich zahlreicher Veröffentlichungen erstreben eine Bestimmung des Proportionalitätsfaktors D , des Diffusionskoeffizienten, in Abhängigkeit bestimmter Parameter.

Analog den physikalisch-chemischen Vorgängen anderer Aggregatzustände beschreiben zwei Theorien in komplizierterer Art das Diffusionsgeschehen fester Stoffe. Bei Kenntnis des Diffusionskoeffizienten und der atomaren Struktur des Festkörpers wird die atomistische Theorie herangezogen, hingegen verzichtet die phänomenologische Theorie auf die Beschreibung atomarer Vorgänge und stützt sich auf die Vorlage von Meßkurven bekannter Versuchsanordnungen (Lit.1).

Bei Umsetzungen in Pulvergemischen gehören Oberflächen-diffusion und Korngrenzendiffusion den Grenzflächenvorgängen an, für die es noch keine eindeutigen Untersuchungsmethoden gibt. Weiterhin ist die Klärung von Detailvorgängen gerade hier wegen der Kleinheit der räumlichen Verhältnisse besonders schwierig. Hinsichtlich unserer weiteren Betrachtungen ist daher vor allem die Gitterdiffusion zu

berücksichtigen, außerdem wird eine quantitative Methode benötigt, die das Reaktionsgeschehen im gesamten Umsatzbereich erfaßt. Über phänomenalogische wie atomistische Überlegungen könnten wir unter günstigen Bedingungen zu arbeitshypothetischen Aussagen hinsichtlich unserer vier Reaktionen gelangen.

Den Mechanismus von doppelten Umsetzungen durch Reaktion im festen Zustand vom Typ $AB + CD = AC + BD$ hat WAGNER (Lit.2) bei Nebeneinanderlagerung der Reaktionsprodukte C und D als Folge eines Lokalelement-Kreisstromes beschrieben. Solbald beide Arten von Keimen an verschiedenen Stellen gebildet sind, ist ein dauernder Reaktionsfortgang möglich. Es erfolgt die Wanderung von Ionen gleicher Ladung in verschiedenen Phasen derart, daß insgesamt ein geschlossener Kreisstrom zustande kommt. Dieses Modell ist auch auf Pulverreaktionen übertragbar. Der elektrische Widerstand des Kreisstromes wurde in erster Linie dem Widerstand der Reaktionsprodukte zugeschrieben, jedoch ist auch ein Widerstand der Ausgangsstoffe zu erwarten, wie einige in unserem Institut durchgeführte Arbeiten (Lit. 3) bewiesen haben.

Weitere Modellvorstellungen über Pulverreaktionen wurden entweder durch atomistische Betrachtungen unter Benutzung der empirisch gefundenen Anlaufparabel oder durch Lösung der Diffusionsgleichung entworfen. So entwickelte JANDER (Lit.4) für Reaktionen mit Gasabgabe eine kinetische Formel, die zunächst nur formal den zeitlichen Umsatz bei isothermem Verlauf wiedergibt. Die Versuche wurden mit Pulverpresslingen durchgeführt, wobei sich die Komponente A des Reaktionssystems mit dem mittleren Kornradius r (die Partikeln werden als Kugeln einheitlicher Größe behandelt) gleichmäßig verteilt in der im

Überschuß vorhandenen Komponente B befindet, genauso, als ob die Teilchen der ersteren in der Schmelze der zweiten Komponente gelöst wären. Die JANDER'sche Formel, die unter Heranziehung der TAMMANN'schen Anlaufparabel entwickelt wurde, lautet:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2 = \frac{2 \cdot D \cdot t}{r^2} = k \cdot t \quad (1)$$

Hierin bedeutet r den mittleren Kornradius der im Überschuß vorhandenen Ausgangssubstanz, k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, x den prozentualen Umsatz und t die Reaktionszeit. Die Versuchsergebnisse der Reaktion



zeigen deutlich die Gültigkeit des Gesetzes sowie die Unabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D von der Korngröße bis zu einem Umsatz von 75 %.

Aufgrund der Untersuchungen von JANDER wurde eine Anzahl von kinetischen Gleichungssystemen für Festkörperreaktionen entwickelt (Lit. 5-7), die aber nur innerhalb eines begrenzten Umsatzbereichs bestimmten Reaktionstypen gerecht wurden .

W. KOMATSU (Lit.8) verließ infolgedessen die JANDER'sche Vorstellung von der Bedeckung der gesamten Oberfläche der einen Komponente durch die andere und versuchte den Packungszustand mit einer bestimmten Anzahl von Berührungsstellen zwischen den Körnern zu beschreiben; gleiche Radien der einzelnen Komponenten vorausgesetzt. Er überprüfte das neue Modell mit einer Geschwindigkeitsgleichung, in der die Anzahl der Berührungsstellen als Funktion des Mischungsverhältnisses, des Verhältnisses

der Radien der zwei Komponenten und eines den Packungszustand beschreibenden Parameters, auftritt.

Jedoch dürfte hier der Einwand angebracht sein, daß diese Vorstellungen nur dem Beginn der Reaktion einigermaßen gerecht werden. Interessant wäre vor allem die Untersuchung komplizierterer Systeme mit zwei Komponenten des Reaktionsprodukts, da die experimentellen Ergebnisse von KOMATSU nur für den Reaktionstyp $A+B=C$ mit der Theorie übereinstimmen.

Zu diesen Problemen soll unsere Arbeit einen Beitrag leisten, indem wir eine Methode von HEDVALL weiterverfolgen, der zunächst bei seinen ersten Festkörperuntersuchungen den zeitlichen Umsatz durch chemische Analyse und den ungefähren Reaktionsbeginn durch Erhitzungskurven ermittelt hat. Der später als HEDVALL-EFFEKT bekannt gewordene Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur (siehe Seite 11) und Temperatur der kristallographischen Umwandlung eines der Reaktionsausgangsstoffe deutete die Umwandlungsprozesse dahingehend, daß die auftretenden Transporterscheinungen in einem engen Zusammenhang mit den Fehlordnungsverhältnissen der festen Stoffe stehen. Für uns ist es daher naheliegend, zunächst die Fehlordnungsarten der von uns zur Untersuchung gelangten Stoffe zu betrachten.

II. FEHLORDNUNGSART VON $PbCl_2$, $CuCl$, ZnO und NiO UND DER EINBAU VON FREMDIONEN

Die Modellvorstellungen der Fehlordnungstheorie bietet folgende Möglichkeiten für die Fehlordnungsgleichgewichte in einheitlichen Stoffen:

Frenkeltyp: Ein Ion, Kation oder Anion hat seinen normalen Gitterplatz verlassen und ist unter Hin-

terlassung eines Gitterloches in das Zwischengitter übergegangen.

Schottkytyp: Eine äquivalente Zahl von Anionen und Kationen befindet sich zusätzlich im Zwischengitter oder ist unter Hinterlassung der entsprechenden Konzentration an Gitterlöchern von den normalen Gitterplätzen entfernt, befindet sich aber nicht im Zwischengitter, sondern ist an der Oberfläche zum Aufbau neuer Netzebenen verwandt worden

Elektronenfehlordnung: Von einem Ion hat sich ein Elektron unter Bildung einer Elektronendefektstelle abgelöst und hat durch Anlagerung an ein anderes Ion eine Elektronenüberschußstelle gebildet

Neben den hier erwähnten Grundtypen können natürlich durch Abweichung von den stöchiometrischen Zusammensetzungen noch weitere Fehlordnungsmöglichkeiten bestehen.

Die ersten Versuche zur Gewinnung eingehender Erkenntnisse über die Fehlordnungsstruktur und den Wanderungsmechanismus fehlgeordneter Partikeln gehen zurück auf TUBANDT, v. HEVESY, SEITH und WAGNER. Auch in unserem Institut wurden in den letzten Jahren mehrere Arbeiten durchgeführt, die speziell diese Probleme zum Inhalt hatten. Betrachten wir daraus unter anderem einige wichtige Ergebnisse für die uns interessierenden Verbindungen.

Bleichlorid

a) Fehlordnungsart

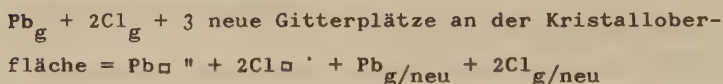
Zur Ermittlung der Fehlordnungsart wurden verschiedene Methoden benutzt. So zeigten Überführungsversuche von TUBANDT (Lit. 9) im Falle des PbCl_2 im Temperaturbereich zwischen 200 und 400°C überwiegend Anionenleitung.

Auf diese Weise und insbesondere durch Leitfähigkeitsmessungen konnten auch EHRENSTORFER (Lit. 10) und EULITZ (Lit. 11) nachweisen, daß SCHOTTKY'sche Fehlordnung vorliegt. So entspricht die gute Übereinstimmung der reproduzierbaren Leitfähigkeit zwischen mehreren Autoren dem Temperaturbereich (200-400°C), in welchem die reversible Gitterdissoziation eine vorherrschende Bedeutung besitzt. Die unterschiedlichen Werte bei tieferen Temperaturen deuten auf mögliche irreversible Gitterstörungen hin, die eine Partikelbeweglichkeit mit geringerer Aktivierungsenergie ermöglichen. Das Fehlen von Elektronen- oder Defektelektronenleitung weist auf die stöchiometrische Zusammensetzung des Kristalls hin. Die an LaCl_3 und ThCl_4 dotierten PbCl_2 durchgeführten Überführungsmessungen (Lit. 11) haben gezeigt, daß auch eine Anionenwanderung vorhanden ist.

Die der thermodynamisch bedingten Fehlordnung zuzuordnende Aktivierungsenergie der Wanderung ist aus der Fehlordnungsenergie, die den Teilchen zur Überführung in den fehlgeordneten Zustand zugeführt werden muß und aus der Potentialschwelle, die von einem wandernden Fehlordnungszustand überwunden werden muß, zusammengesetzt. Eine Abschätzung der Fehlordnungsenergie für PbCl_2 aus gitterenergetischen Daten hat EHRENSTORFER (Lit. 10) in Analogie zu Berechnungen von SCHOTTKY und JOST vorgenommen. Das Ergebnis erklärte ebenso wie die experimentellen Befunde aus Messungen des Reaktionsvermögens die Anwesenheit von Kationen- und Anionenleerstellen, während Zwischengitterionen praktisch keinen Beitrag lieferten.

b) Einbau der Fremdionen

Die Annahme von SCHOTTKY-Fehlordnung fordert aus Gründen der Elektroneutralität eine äquivalente Zahl von Kationen- und Anionenleerstellen, was für den Einbau anderswertiger Ionen und für den Diffusionsmechanismus von Bedeutung ist. Im Temperaturbereich der reversiblen Gitterdissoziation entstehen Leerstellen, indem gleichzeitig neue Gitterplätze an der Kristalloberfläche gebildet werden. In der SCHOTTKY'schen Fehlstellensymbolik * (Lit. 12) läßt sich dies durch folgende Gleichung wiedergeben:



Der Index g hat die Bedeutung des auf einem Gitterplatz befindlichen Ions, der Index g/neu bezeichnet ein neugeschaffenes Ion auf einem Gitterplatz der Kristalloberfläche.

Bekanntlich sind die Anionen im PbCl_2 -Kristall in einem elektrischen Feld nur über Fehlstellen beweglich. Will man die Beweglichkeit und die Konzentration der Fehlstellen bestimmen, so stellt die Messung der Leitfähigkeit die geeignetste Methode dar. Die getrennte Ermittlung von Beweglichkeit und Konzentration bei verschiedenen Temperaturen erfordert zusätzliche Leitfähigkeitsmessungen, indem man die Fehlstellenkonzentration durch Fremdzusätze des reinen Bleichlorids definiert verändert. Die auf diese Weise er-

- * $\text{K}_{\square}$: Leerstellen im Kationenteilgitter
- $\text{K}_{\square}$: Kationen auf Zwischengitterplätzen
- $\text{A}_{\square}$: Leerstellen im Anionenteilgitter
- $\text{A}_{\square}$: Anionen auf Zwischengitterplätzen

haltenen Mischkristalle zeigten ein paralleles Verhalten zwischen Reaktivität und Leitfähigkeit. Das hier interessierende Reaktionsvermögen wurde von EHRENSTORFER (Lit. 3) durch Bestimmung der Einsatztemperaturen der Reaktionen



mit Hilfe der differentiellen Thermoanalyse (DTA) untersucht. Die Einsatztemperatur oder allgemein auch Reaktionstemperatur genannt, ist diejenige Temperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit infolge Reaktionsumsatzes so groß geworden ist, daß die exponentiell anwachsende Wärme nicht mehr isotherm abgeführt werden kann und damit zu einer meßbaren Temperaturerhöhung des Reaktionsgefäßes beiträgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Dotierung des PbCl_2 abhängig und verursacht somit eine Änderung der Einsatztemperatur. Die gemessenen Werte sind in Tabelle I zusammengestellt.

T A B E L L E I

PbCl_2 ohne Zusatz	272°C	Differenz zu PbCl_2 rein
$\text{PbCl}_2 + 1 \text{ Mol } \% \text{ BaCl}_2$	271°C	1°
$\text{PbCl}_2 + 1 \text{ Mol } \% \text{ KCl}$	250°C	22°
$\text{PbCl}_2 + 2 \text{ Mol } \% \text{ KCl}$	233°C	39°
$\text{PbCl}_2 + 3 \text{ Mol } \% \text{ KCl}$	216°C	56°
$\text{PbCl}_2 + 1 \text{ Mol } \% \text{ LaCl}_3$	262,5°C	9,5°
$\text{PbCl}_2 + 2 \text{ Mol } \% \text{ LaCl}_3$	245,5°C	26,5°
$\text{PbCl}_2 + 3 \text{ Mol } \% \text{ LaCl}_3$	230,5°C	41,5°
$\text{PbCl}_2 + 2 \text{ Mol } \% \text{ PbS}$	235,7°C	36,3°
$\text{PbCl}_2 + 2 \text{ Mol } \% \text{ PbSO}$	235,7°C	36,3°
$\text{PbCl}_2 + 1 \text{ Mol } \% \text{ Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	202°C	70°

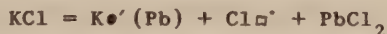
Da die Platzwechseltemperatur für Bariumoxid bei 350°C (Lit. 18) liegt, also weit über den beobachteten Reaktionstemperaturen, kann man als reaktionsbestimmende Größe die Selbstdiffusion der im PbCl_2 beweglichen Cl-Ionen ansehen. Sie ist gegeben durch das Produkt aus Konzentration und Beweglichkeit der fehlgeordneten Ionen. Damit allein die Konzentration der fehlgeordneten Cl-Ionen das Ausmaß der Selbstdiffusion bestimmt, muß ihre Beweglichkeit in allen dotierten Proben als konstant angenommen werden, d.h. es dürfen beim Einbau der Fremdstoffe in das Wirtsgitter des PbCl_2 keine geometrischen und energetischen Veränderungen erfolgen. Zur Vermeidung irreversibler Gitterstörungen wurden solche Dotierungssubstanzen gewählt, deren Radius möglichst mit den zu ersetzenden Ionen übereinstimmt. Nach einer Regel von GRIMM (Lit. 13) ist zu erwarten, daß eine homogene Löslichkeit der jeweils 1, 2 und 3 % zugesetzten anderswertigen Kationen bzw. Anionen erreicht wird. Es wäre allerdings wünschenswert, die Zustandsdiagramme der entsprechenden Mischphasen zu kennen, da Dichte-Messungen anderer Systeme eine starke Temperaturabhängigkeit der Mischbarkeit und Abweichungen von der GRIMM'schen Regel zeigten (Lit. 14).

Unter Zugrundelegung von SCHOTTKY-Fehlordnung für PbCl_2 hat EHRENSTORFER den Einbau der Fremdionen zusammen mit der gesetzmäßigen Verschiebung der Reaktionstemperaturen ungefähr folgendermaßen erklärt:

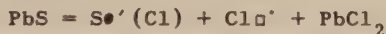
BaCl_2 : An Stelle der Pb^{++} -Ionen treten Ba^{++} -Ionen, so daß bei diesem Salz gleichen Formeltyps abgesehen von einer geringen Diffusionserleichterung durch Gitterauflockerung wegen der kleinen Unterschiede der Ionenradien keine abweichende Wirkung von der undotierten Phase zu erwarten war. Die symbolische Einbaugleichung lautet:



KCl: Kaliumchlorid setzt die Reaktionstemperatur proportional seiner Konzentration herab, da nun an die Stelle der zweiwertigen Pb-Ionen einwertige K-Ionen im Gitter auftreten. was eine negative Überschußladung im PbCl_2 -Gitter bewirkt, die durch das Symbol $\text{K}\bullet'(\text{Pb})$ angedeutet wird. Aus Elektroneutralitätsgründen muß eine äquivalente Zahl von positiven Störstellen, also Chlorionenleerstellen $\text{Cl}\square'$, neu auftreten:



PbS
 PbSO_4 : Formal ergeben PbS und PbSO_4 den gleichen Effekt gemäß:



In diesen Fällen wurde eine Konzentration von 2 % gewählt, so daß eine Verschiebung der Reaktionstemperatur entsprechend der 2%igen KCl-Dotierung erfolgte.

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$: Die Verschiebung der Reaktionstemperatur von 70° , also vergleichsweise der doppelte Effekt gegenüber PbS und PbSO_4 , beim Ersetzen von 1 % der Chlorionen durch dreiwertige Phosphationen wurde durch je zwei negative Überschußladungen im Gitter verursacht. Es gilt:

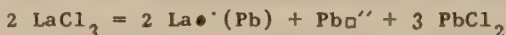


LaCl_3 : Im Sinne der Fehlordnungstheorie wurde durch Einbau der bisher besprochenen Dotierungssub-

stanzen die Konzentration der Chlorionenleerstellen erhöht und durch die zu erwartende Verschiebung der Reaktionstemperaturen zu niederen Werten bestätigt. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur müßte beim Einbau von LaCl_3 erfolgen, da in diesem Fall das 3-wertige La-Ion nach



die Chlorionenleerstellen abbaut. Die Ergebnisse der Tabelle I zeigen aber tatsächlich eine Erniedrigung, und zwar im gleichen Maß wie KCl. Allerdings deuten die Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen von EULITZ (Lit. 45) auch auf die Erzeugung von $\text{Pb}\square''$ hin:



Damit fände die höhere Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Erniedrigung der Reaktionstemperatur sichtbar wird, ihre Erklärung.

Kupfer(I)chlorid

a) Fehlordnungsart

Die theoretischen Betrachtungen der geometrischen und energetischen Verhältnisse des CuCl -Gitters deutet auf Frenkelfehlordnung hin (Lit. 15). Jedoch zeigen absolut reines CuCl , das nur durch Sublimation im Hochvakuum erhalten werden kann, und das weniger sorgfältig gereinigte CuCl , wie es beispielsweise durch Fällern aus HCl -Lösung entsteht, unterschiedliche Fehlordnung. Im ersteren Fall fand TUBANDT (Lit. 16) zwischen 20 und 37°C ausschließlich Ionenleitung, und zwar befinden sich Cu^+ -Ionen auf Zwischengitterplätzen mit daneben liegenden Cu^+ -Ionen-

Leerstellen, während das Cl^- -Ionenteilgitter ungestört bleibt. Im zweiten Fall handelt es sich um einen gemischten Leiter, nämlich eine p-leitende nichtstöchiometrische Verbindung mit Halogenidüberschuß. Eine wellenmechanische und korpuskulare Betrachtung der Elektronenbewegung und der Fehlordnung wurde in einer Arbeit von EHRENSTORFER (Lit. 17) durchgeführt.

b) Einbau der Fremddionen

Bei unseren Versuchen wurde aus Vergleichsgründen wie bei der Bestimmung der Reaktionstemperaturen von EHRENSTORFER (Lit. 3) entsprechend der Darstellung (Seite 55) CuCl mit Halogenüberschuß verwendet. Dieser erhöht nach



die Zahl der Cu^+ -Leerstellen. Reaktionsbestimmend bleibt trotzdem die Selbstdiffusion der Cu^+ über Zwischengitterplätze Cu° , da die Selbstdiffusion über Gitterleerstellen Cu° mit ihrer 6-8mal geringeren Beweglichkeit kaum ins Gewicht fällt (Lit. 16). Es besteht somit die Möglichkeit, eine definierte Fehlstellenkonzentration zu erzeugen, indem 1 % der Cu^+ - bzw. Cl^- -Ionen durch höherwertige Kationen oder Anionen ersetzt werden. Die Ergebnisse der Messung der Einsatztemperaturen der Reaktion

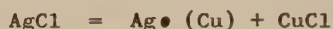


zeigen die gesetzmäßige Abhängigkeit von der Dotierung des CuCl .

T A B E L L E II

CuCl ohne Zusatz	241°C	Differenz zu CuCl rein
CuCl + 1 Mol % AgCl	235°C	6°
CuCl + 1 Mol % ZnCl ₂	219°C	22°
CuCl + 1 Mol % AlCl ₃	201°C	40°
CuCl + 1 Mol % Cu ₂ S	116,5°C	134,5°
CuCl + 1 Mol % Cu ₃ P	187,5°C	53,5°

AgCl: Beim Einbau einwertiger Kationen in das CuCl-Gitter findet Substitution von 1 % der ursprünglich auf Gitterplätzen sitzenden Cu⁺ durch Ag⁺ statt.

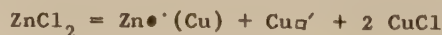


Da die Ionenradien ziemlich übereinstimmen, beobachtete EHRENSTORFER nur eine geringe Abweichung der Reaktionstemperatur infolge Gitterauflockerung im Vergleich mit der Reaktion des undotierten CuCl.

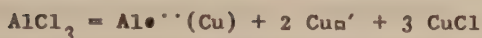
ZnCl₂: Die Reaktionstemperatur wurde durch den Einbau von ZnCl₂ erniedrigt, da zuerst CuO' beseitigt werden



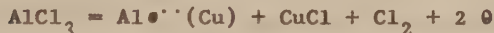
und der nach Abbau aller CuO' vorhandene positive Ladungsüberschuß nur durch Erzeugung von Cu⁺-Ionenleerstellen kompensiert wird.



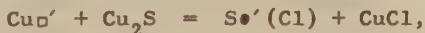
AlCl₃: Wie man sieht, treten die gleichen Veränderungen wie beim ZnCl₂ auf, aber mit doppeltem Effekt, da jedes Al⁺⁺⁺ zwei positive Überschußladungen in das Gitter mitbringt.



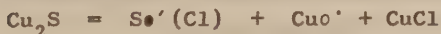
Falls eine homogene Löslichkeit von Fremdsubstanzen in CuCl auch bei höheren Konzentrationen als 1 % vorliegt, so müßte bei Gültigkeit obiger Einbaugleichungen bei 2 % AlCl_3 -Dotierung eine abermalige Erniedrigung der Reaktionstemperatur von 40° eintreten. In Wirklichkeit wurde die Einsatztemperatur um 13° erhöht (in Tabelle II weggelassen). Bei höheren AlCl_3 -Konzentrationen muß also ein neuer Vorgang einsetzen, da die Löslichkeit von CuO' erschöpft ist. Die von den Gitterplätzen verdrängten Cu^+ -Ionen setzen sich in die CuO' , wobei Elektronen erzeugt werden.



Cu_2S : Bei der Dotierung von CuCl mit Cu_2S werden die Cl^- -Ionen im Cl^- -Teilgitter durch S^{--} -Ionen substituiert. Zunächst werden Leerstellen beseitigt



dann aber viel beweglichere CuO' erzeugt.



Cu_3P : Durch den Einbau eines P^{---} -Ions müßten zwei CuO' erzeugt werden und demnach gegenüber der Cu_2S -Dotierung den doppelten Effekt in bezug auf die Reaktionstemperatur hervorrufen. Die verhältnismäßig kleine Erniedrigung ist auf die geringe Löslichkeit des Cu_3P in CuCl zu-

rückzuführen, da sich die Gitterabstände zwischen Anion und Kation der beiden Stoffe infolge der Verschiedenheit der Ionenradien um mehr als 3 % unterscheiden.

Zinkoxid

a) Fehlordnungsart

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von ZnO ergaben auch hier die ersten Rückschlüsse auf die Fehlordnung. Die von WAGNER entwickelten Modellvorstellungen (Lit. 20) über die Annahme der partiellen Dissoziation von ZnO bei endlichen Sauerstoffdrücken und den dadurch hervorgerufenen Überschuß an Zink gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung konnten auf Grund von Thermokraftmessungen bestätigt werden (Lit. 21). Die elektrische Leitfähigkeit, die bei Zimmertemperatur sehr gering ist ($10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), hat einen großen positiven Temperaturkoeffizienten und hängt stark vom herrschenden Sauerstoffdruck ab. Das mit der Gasatmosphäre bestehende Gleichgewicht wird durch folgende Gleichung beschrieben:



Die im Überschuß vorhandenen Zinkionen befinden sich auf Zwischengitterplätzen, demnach muß es auf Grund der Massenwirkungsbeziehung

$$(\text{ZnO}^{\cdot\cdot})^2 \cdot (\text{e})^4 \cdot p_{\text{O}_2} = K$$

zu einer äquivalenten Zahl von Überschußelektronen kommen.

$$\text{ZnO}^{\cdot\cdot} = \frac{1}{2} \text{ e}$$

Zinkoxid gehört also zu den Elektronenüberschußleitern (n-Leitern).

b) Einbau der Fremdsubstanzen

Durch die Beobachtung der Reaktionskinetik bei der Umsetzung von reinem und dotiertem ZnO mit CuSO_4 läßt sich ein Einblick in die Fehlorderungsänderungen gewinnen, da mit zunehmender Gitterfehlordnung die Diffusionsgeschwindigkeit größer wird. In einer früher in unserem Institut durchgeführten Arbeit wurde die Änderung der Extinktion im Remissionsspektrum als Maß des Umsatzes benutzt (Lit. 22). Es konnte der Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit verfolgt werden. In diesem Zusammenhang ließen sich die Größen der Aktivierungsenergien der Reaktion mit der entweder undotierten oder mit 1 Mol % Li_2O bzw. Ga_2O_3 dotierten Zinkkomponente nach der ARRHENIUS'schen Formel

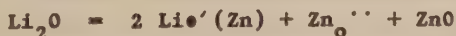
$$\log k = k_0 - \frac{q}{2,3 \cdot RT}$$

näherungsweise bestimmen. Tabelle III gibt die gefundenen Werte an.

T A B E L L E III

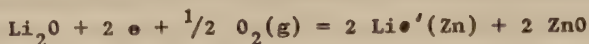
undotiert	25 kcal/Mol
1 Mol % Li_2O	8 kcal/Mol
1 Mol % Ga_2O_3	36 kcal/Mol

Der Einbau von einwertigen Kationen in das Zinkoxidgitter, in diesem Fall z.B. mit Li_2O , erfolgt unter Verdrängung zweiwertiger Zinkionen von ihren normalen Gitterplätzen. Es kommt zu einer Vermehrung der Zinkionen auf Zwischengitterplätzen, also einer Zunahme der Gitterfehlordnung

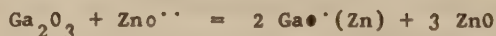


was gleichzeitig eine Abnahme der Konzentration der quasifreien Elektronen und damit eine Abnahme der elektronen-

nischen Fehlordnung bewirkt. Dementsprechend fand RAU eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie. Die Einbaugleichung lautet:



Durch den Einbau dreiwertiger Kationen, z.B. in Form von Ga_2O_3 in das Zinkoxidgitter werden aus Gründen der Elektroneutralität Zinkionen von Gitterplätzen verdrängt. Es befinden sich die Ga^{+++} -Ionen auf Zn-Gitterplätzen, wodurch je eingebautes Ga-Ion eine positive Überschußladung im Gitter auftritt, das wir wieder durch das Symbol $\text{Ga}\bullet'(\text{Zn})$ kennzeichnen. Der Einbau der Galliumionen kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Demnach nimmt die Konzentration der Zinkionen auf Zwischengitterplätzen ab. Diese Verringerung der Gitterfehlordnung wurde durch die starke Zunahme der Aktivierungsenergie beim Ga-haltigen Zinkoxid bestätigt, denn die Zahl der aktiveren und leichter beweglichen Zinkionen muß geringer sein als beim undotierten Zinkoxyd. Betrachtet man die Bruttoreaktionsgleichung



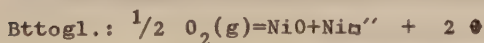
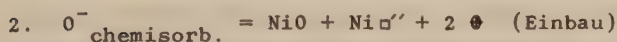
so sieht man, daß die Abnahme der Gitterfehlordnung eine Zunahme der elektronischen Fehlordnung bewirkt.

Nickeloxid

a) Fehlordnungsart

Im Sinne der allgemeinen Fehlordnungstheorie deutete WAGNER den schon von M. Le BLANC und H. SACHSE gefun-

denen Leitfähigkeitsanstieg von Nickeloxidpulver durch Sauerstoffaufnahme bei höheren Temperaturen durch sogenannte Elektronendefektleitung (p-Leitung). Diese Art elektronenleitender Ionenkristalle zeichnet sich von anderen dadurch aus, daß sie unter den üblichen Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbedingungen stets einen Nichtmetallüberschuß bzw. Metallunterschluß aufweisen. Modellmäßig kommt es bei NiO zur Ausbildung von Kationenleerstellen Ni'' mit einer äquivalenten Zahl von Elektronendefektstellen $\oplus$, da aus räumlichen und energetischen Gründen der Einbau des Sauerstoffs auf Zwischengitterplätzen unwahrscheinlich sein dürfte. Diese Annahme wurde durch Beobachtung der Sauerstoffdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (Lit. 23) und Chemisorptions- und Leitfähigkeitsmessungen (Lit. 24) bestätigt. Auf Grund dieser Messungen kann der Einbau des Sauerstoffs durch folgende zwei Teilschritte beschrieben werden:



b) Einbau der Fremdzusätze

Der Verlauf der Reaktion



wurde wie beim Zinkoxid durch Aufnahme der Remissionspektren verfolgt (Lit. 22).

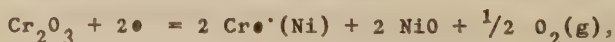
Die in Tabelle IV angegebenen Aktivierungsenergien ergaben sich aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der kinetischen For-

mel von JANDER (Gl. 1). Es kamen entweder das undotierte NiO zur Reaktion, oder es wurde mit Li_2O bzw. Cr_2O_3 dotiert, um die Fehlordnungsänderungen zu verfolgen.

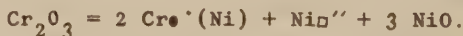
T A B E L L E IV

undotiert	82 kcal/Mol
1 Mol % Li_2O	69 kcal/Mol
1 Mol % Cr_2O_3	54 kcal/Mol

Unter Zugrundelegung des Fehlordnungsmodells des reinen NiO mit Ni^{++} -Leerstellen und Elektronendefektstellen erklärt sich die Verminderung der Aktivierungsenergie durch die Cr-Dotierung, die die elektronische Fehlordnung schwächt und damit die Gitterfehlordnung vermehrt. Dies führt zu einer Diffusionsbeschleunigung, die sich bei unseren DTA-Untersuchungen mit einer Veränderung der Reaktionstemperatur zu niederen Werten bemerkbar machen soll. Daß durch Zusatz höherwertiger Kationen in Form von Cr_2O_3 die elektrische Leitfähigkeit abnimmt, hat HAUFFE experimentell nachgewiesen (Lit. 25). Entsprechend der Verminderung der Defektelektronen lautet die symbolische Einbaugleichung

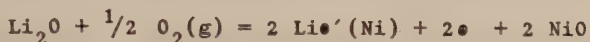


oder gemäß der Vermehrung der Leerstellen

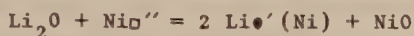


Die Zunahme der elektronischen Leitfähigkeit beim Einbau von einwertigen Kationen in Form von Li_2O (Lit. 26) erklärt man sich durch Substitution eines zweiwertigen Ni-Ions durch 2 einwertige Li-Ionen im NiO-Gitter.

Die energetisch bevorzugte Reaktionsmöglichkeit gemäß der Gleichung



muß in die Bildung von Defektelektronen, also einer Zunahme der elektronischen Fehlordnung und somit in einer Abnahme der Gitterfehlordnung, zu suchen sein.



Die damit im Widerspruch stehende chemische Aktivitätsverminderung (Tabelle IV) und im Zusammenhang stehende Reaktionsbeschleunigung, läßt sich nach BIRCHENALL (Lit. 27) auf die erhöhte Beweglichkeit der entstandenen kleineren Ni^{+++} -Ionen zurückführen.

Zusammenfassend läßt sich nach SCHWAB (Lit. 3) auf Grund der bisher gewonnenen Erkenntnisse durch die Untersuchungen der verschiedenen Autoren eine Parallelität zwischen Reaktivität und Leitfähigkeit bei ionenleitenden Verbindungen feststellen, dagegen erhält man bei elektronischen n- und p-Leitern durch Aktivierung der Elektrizitätsleitung eine Abnahme der chemischen Reaktionsfähigkeit. Die gefundenen Verhältnisse stehen durchaus im Einklang mit der Fehlordnungstheorie. Trotzdem geben verschiedene Anomalien im Reaktionsverhalten (z.B. die LaCl_3 -Dotierung im PbCl_2 -Gitter) Veranlassung zu weiteren Untersuchungen, die noch feinere Meßmethoden fordern. Zu diesem Zweck wurde eine hochempfindliche DTA-Apparatur entwickelt, die es gestattet, qualitative und insbesondere quantitative Analysen bis 1000°C durchzuführen (Lit. 28).

III. QUANTITATIVE DIFFERENZIAL-THERMO-ANALYSE

Wie das allgemeine DTA-Schema der Abb.1 veranschaulicht, befinden sich zwei Probenbehälter in einem Wärmebad, das im idealen Fall einen unendlich ausgedehnten Wärmebehälter darstellten sollte, jedoch in unserer praktischen Ausführung ein durch seine gute Wärmeleitfähigkeit ausgezeichneten Metallblock ist. In den Probenbehältern befinden sich einerseits die Probe einer thermisch inerten Substanz, andererseits die Probe der zu untersuchenden Substanz. Die Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ zwischen den zwei Proben wird kontinuierlich beim Aufheizen des Wärmebads durch den umgebenden Ofen (siehe Abb. 5) mit einem Differentialthermoelement (DTE) über ein empfindliches Galvanometer registriert. Gleichzeitig wird die absolute Temperatur $\vartheta = T_1$ in der Standardprobe mit einem Thermoelement über ein zweites Galvanometer registriert. In der Testprobe befindet sich eine Heizwendel, die für quantitative Untersuchungen bestimmt ist.

Für genaue kinetische Untersuchungen von Pulverreaktionen ist die Reaktionstemperatur nur eine unzureichende Größe. Quantitative Aussagen über Verschiebungen von Reaktionstemperaturen, wie sie zum Beispiel während einer Versuchsreihe durch Beeinflussung einer Wirtssubstanz mit verschiedenen Fremdzusätzen eintreten, müssen umstritten bleiben, da die Reaktionstemperatur definitionsgemäß quantitativ nicht erfaßbar ist. Außerdem läßt das teilweise zögernde Abheben der DTA-Kurve keine exakte Bestimmung zu.

Es schien daher angebracht, eine Methode zu suchen, die die Berechnung der Reaktionsenthalpie, der Reaktionsgeschwindigkeit und der Aktivierungsenthalpie durch eine geeignete theoretische Analyse aus der DTA-Kurve ermöglicht. Als Grundlage hierfür dient die allgemeine Kalorimetergleichung.

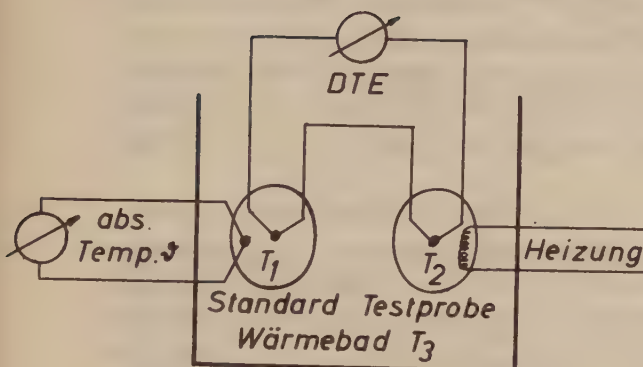


Abb. 1

Allgemeines DTA - Schema

1. Allgemeine Kalorimetergleichung

Wie in Abb 1 gilt:

- T_1 = Temperatur der Standardsubstanz
- T_2 = Temperatur der zu untersuchenden Substanz
- T_3 = Temperatur des Metallblocks (Wärmebad)

Die beiden Probengefäße stellen je ein Kalorimeter dar. Im Kalorimeter II, das die Versuchssubstanz enthält, kann während des Aufheizens zusätzlich chemisch, mit Hilfe der Heizwendel auch elektrisch eine zeitlich variable oder konstante Wärmeleistung $L(t)$ entwickelt werden. Im Kalorimeter I, das die Inertsubstanz enthält, wird seiner Bedeutung nach keine zusätzliche Wärme erzeugt.

Jedes der zwei Kalorimeter besitzt einen bestimmten Wasserwert $G_I(\vartheta)$ bzw. $G_{II}(\vartheta)$, der sich zusammensetzt aus dem Wasserwert des leeren Gefäßes $W_I(\vartheta)$ bzw. $W_{II}(\vartheta)$ und dem Wärmehalt der Inertprobe $C_I(\vartheta)$ bzw. dem Wärmehalt der Versuchsprobe $C_{II}(\vartheta)$.

$$\begin{aligned} G_I(\vartheta) &= W_I(\vartheta) + C_I(\vartheta) \\ \text{bzw. } G_{II}(\vartheta) &= W_{II}(\vartheta) + C_{II}(\vartheta) \end{aligned} \quad (2)$$

Der Wasserwert ist eine temperaturabhängige Konstante, welche diejenige Wärmemenge bezeichnet, die notwendig ist, ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung die Temperatur des Kalorimeters um 1°C zu erhöhen. Die Wärmeaustauschkonstante $K_I(\vartheta)$ bzw. $K_{II}(\vartheta)$ ist eine weitere temperaturabhängige Apparatekonstante, die angibt, wieviel Wärme in der Zeiteinheit übergeht, wenn zwischen Kalorimeter und Metallblock eine Temperaturdifferenz von 1° herrscht.

Gemäß der Kalorimetergleichung erhält man für Kalorimeter II:

$$L \, dt = dQ = G_{II} dT_2 + K_{II} (T_2 - T_3) dt \quad (3)$$

Demnach spaltet sich die in der Zeit dt elektrisch zugeführte Wärmemenge $L \, dt$ oder chemisch zugeführte Wärmemenge dQ in zwei Anteile auf, nämlich in eine Erwärmung des Kalorimeters II um dT_2 und einen Wärmeaustausch mit dem Metallblock von der Temperatur T_3 .

Ähnlich bekommt man für Kalorimeter I:

$$G_I dT_1 = - K_I (T_1 - T_3) dt \quad (4)$$

Wie schon erwähnt, findet hier gemäß $L = 0$ oder $Q = 0$ keine Wärmeentwicklung statt.

Zur Vereinfachung macht man folgende Annahmen, die beim Bau des Meßkopfs, beim Eichen sowie bei der Auswertung der Meßkurve berücksichtigt wurden.

1. Beim alleinigen Aufheizen oder Abkühlen des Ofens, der den Metallblock umgibt, ohne weitere Wärmezufuhr elektrischer oder chemischer Art, soll die Temperatur der Testprobe T_1 gleich der Temperatur der Standardprobe T_2 sein.

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 0 \quad (5)$$

Die Bedingung (5) ist nur dann erfüllt, wenn bei bestimmter Temperatur

2. die Übereinstimmung der Wärmeaustauschkonstanten bei möglichst gleichen Probenbehältern und gleicher Füllhöhe erreicht wird

$$K_I = K_{II} = K, \quad (6)$$

3. der Wasserwert der Kalorimeter I und II übereinstimmt

$$G_I = G_{II} = G. \quad (7)$$

Dies beinhaltet, daß

4. die Wärmekapazität der Versuchssubstanz gleich der Wärmekapazität der Standardsubstanz ist

$$C_I = C_{II} = C \quad (8)$$

Subtrahiert man Gleichung (4) von Gleichung (3) und berücksichtigt die vier gemachten Annahmen, so erhält man die auf die DTA-Methode bezogene allgemeine Kalorimetergleichung:

$$L \cdot dt = \cdot dQ = G \cdot d\Delta T + K T \cdot dt \quad (9)$$

Aus dieser Arbeitsformel sollen zunächst die konstanten Größen K und G bestimmt werden. Die Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten wird später bei der Eichung ausführlich behandelt.

2. Wärmeaustauschkonstante K

Wird durch die Eichheizung dem Kalorimeter II eine bekannte elektrische Leistung L in Form von Joule'scher Wärme in genügend langer Zeit zugeführt, so bekommt man eine Kurve (Abb. 2), die nun näher analysiert werden soll.

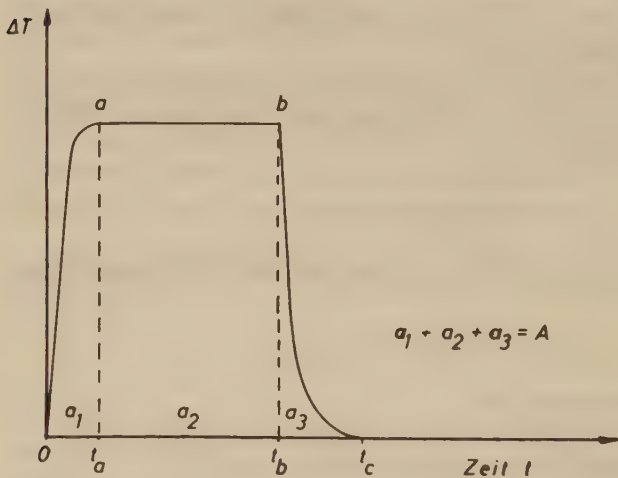


Abb. 2
Eichpeak

Kurz nach dem Einschalten des Heizstroms hebt sich die Kurve von der Grundlinie ($\Delta T = 0$) ab. Das Reaktionsgefäß wird erwärmt. Im Zeitintervall t_a bis t_b bildet die Kurve eine Parallele zur Grundlinie. Die Wärmezufuhr im Probenbehälter steht im Gleichgewicht mit dem Wärmeaustausch der

Umgebung. Um den K-Wert berechnen zu können, integrieren wir Gleichung (9) zwischen t_a und t_b .

$$L(t_b - t_a) = G(\Delta T_b - \Delta T_a) + K \int_{t_a}^{t_b} \Delta T \cdot dt$$

Für das Wärmegleichgewicht ist $\Delta T_b = \Delta T_a$, und es folgt:

$$L(t_b - t_a) = K \cdot a_2 \text{ mit dem Flächenabschnitt } a_2 = \int_{t_a}^{t_b} \Delta T \cdot dt.$$

Somit kann K durch meßbare Größen bestimmt werden.

$$K = \frac{L(t_b - t_a)}{a_2} \quad (10)$$

3. Gesamtwasserwert G

Beim Zeitpunkt t_b wird die Heizung abgeschaltet ($L = 0$). Man beobachtet einen Abfall der Kurve mit einer exponentiellen Annäherung an die Nulllinie. Mit der an den Grenzen t_b und t_∞ integrierten Gleichung (9) erhält man:

$$G(\Delta T_b - \Delta T_\infty) = -K \int_{t_b}^{t_\infty} \Delta T \cdot dt$$

Die neue Gleichung vereinfacht sich mit den gegebenen Voraussetzungen $\Delta T_\infty = 0$ und

$$G = \left| -\frac{K \cdot a_3}{\Delta T_b} \right| \quad \int_{t_c}^{t_\infty} \Delta T \cdot dt \ll \int_{t_b}^t \Delta T \cdot dt \quad \text{zu} \quad (11)$$

mit dem Flächenabschnitt $a_3 = \int_{t_b}^t \Delta T \cdot dt.$

Die Maßzahlen der auszuplanimetrierenden Flächenteilstücke a_2 in (10) und a_3 in (11) enthalten unter anderem auch die Trägheitseinflüsse des Differentialthermoelements und des Galvanometers. Daher handelt es sich bei den Apparatkonstanten K und G in den Gleichungen (10) und (11) um effektive Werte, also um Größen, die auf unsere gesamte Meßanordnung bezogen sind.

4. Reaktionsenthalpie

Das thermische Verhalten beim Erwärmen oder Abkühlen einer Versuchssubstanz wird einen ähnlichen ΔT -Kurvenverlauf wiedergeben, wie es die Abbildung 2 zeigt. Um daraus Wärmeeffekte, die durch exotherme Reaktionen ($\Delta T > 0$) oder endotherme Reaktionen ($\Delta T < 0$) auftreten, messen zu können, integrieren wir die Arbeitsformel (9) zwischen den Grenzen $t = 0$ (Reaktionsbeginn) und $t = \infty$.

$$\Delta Q = G(\Delta T_{\infty} - \Delta T_0) + K \int_0^{\infty} \Delta T \cdot dt$$

Für $t = 0$ ist $\Delta T_0 = 0$ und für $t = \infty$ ist $\Delta T_{\infty} = 0$.
Wir erhalten demnach:

$$\Delta Q = K \cdot A \quad (12)$$

mit dem Flächenabschnitt $A = \int_0^{\infty} \Delta T \cdot dt$, d.h. der gesamten Fläche unterhalb der ΔT -Kurve.

Die Reaktionsenthalpie pro Mol ΔH ist gegeben durch

$$\Delta H = \frac{K \cdot A}{n_0} \quad (13)$$

n_0 = Ausgangsmenge in Mol.

5. Reaktionsgeschwindigkeit

Aus der Proportionalität der während eines kurzzeitigen Reaktionsablaufs freigewordenen oder aufgenommenen Wärmemenge dQ und der Anzahl der reagierenden Mole dn ergibt sich ein formaler Zusammenhang zwischen kalorimetrischen, thermodynamischen und kinetischen Größen.

$$dQ \sim -dn; \text{ oder } dQ = -\Delta H \cdot dn \quad (14)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (9), (13) und (14) sowie Differentiation nach der Zeit erhält man die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{n_0}{K \cdot A} \left[G \frac{d\Delta T}{dt} + K \cdot \Delta T \right] \quad (15)$$

Die zu jedem Zeitpunkt noch vorhandene nicht durchreagierte Molzahl n ist gleich der Anfangsmolzahl n_0 vermindert um die reagierte Menge

$$-\int_0^t \frac{dn}{dt} \cdot dt.$$

Wir erhalten also für n :

$$n = n_0 - \frac{n_0}{K \cdot A} \left[G \int_0^t \frac{d\Delta T}{dt} dt + K \int_0^t \Delta T \cdot dt \right] \quad (16)$$

Integriert ergibt diese Gleichung:

$$n = n_0 - \frac{n_0}{K \cdot A} [G\Delta T + K \cdot a] \quad (17)$$

a ist die Fläche, die bis zur Zeit t_a entstanden ist (siehe Abb. 3).

Der Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion x ter Ordnung im Hinblick auf nur eine Reaktionskomponente ist

$$k = - \frac{\frac{dn}{dt}}{n^x} \quad (18)$$

Damit erhalten wir zusammen mit den Gleichungen (15) und (17):

$$k = \left[\frac{K \cdot A}{n_o} \right]^{x-1} \frac{G \cdot \frac{d\Delta T}{dt} + K \cdot \Delta T}{[K(A-a) - G \cdot \Delta T]^x} \quad (19)$$

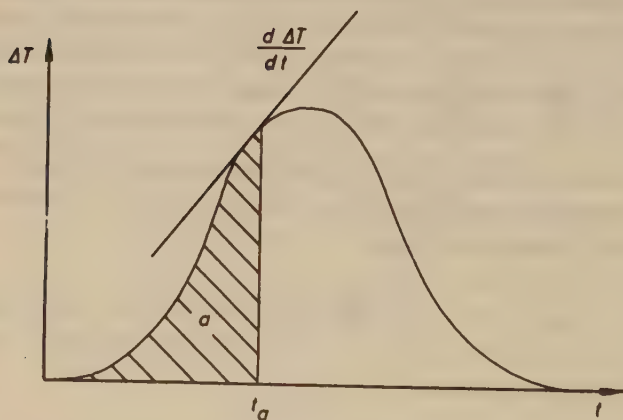


Abb. 3

6. Aktivierungsenthalpie und Reaktionsordnung

Nach FREEMAN und CARROLL (Lit. 29) kann die Aktivierungsenthalpie und die Reaktionsordnung aus einer einzigen DTA-Kurve berechnet werden, indem man die Gleichung (19) mit der ARRHENIUS'schen Gleichung

$$k = k_o e^{\frac{-q}{RT}} \quad (20)$$

kombiniert. (q = Aktivierungsenthalpie; R = Gaskonstante)

$$G \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T = \left[\frac{n_o}{K \cdot A} \right]^{x-1} k_o e^{\frac{-q}{RT}} [K(A-a) - G\Delta T]^x \quad (21)$$

Logarithmiert ergibt sich:

$$\ln \left[G \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T \right] = - \frac{q}{RT} + x \cdot \ln [K(A-a) - G\Delta T] + \\ + \ln k_o \left[\frac{n_o}{K \cdot A} \right]^{x-1} \quad (22)$$

Die Gleichung (22) kann für irgend zwei verschiedene Temperaturen innerhalb der DTA-Reaktionskurve berechnet und die so erhaltenen Gleichungen voneinander abgezogen werden. Für ein engbenachbartes Temperaturpaar T_1 und T_2 gilt dann:

$$\ln \frac{\left[G \frac{d\Delta T_1}{dt} + K\Delta T_1 \right]}{\left[G \frac{d\Delta T_2}{dt} + K\Delta T_2 \right]} = - \frac{q}{R} \frac{\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]}{\left[\frac{K(A-a_1) - G\Delta T_1}{K(A-a_2) - G\Delta T_2} \right]} + x \quad (23)$$

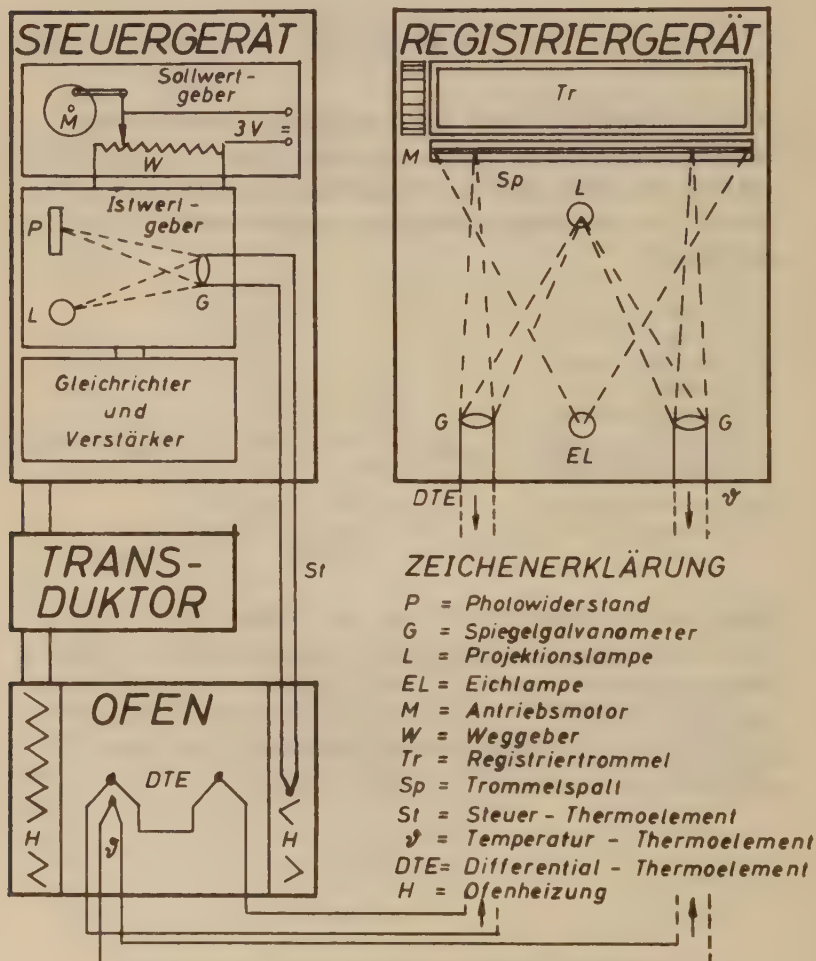
Trägt man die Klammerausdrücke der linken Seite gegen die der rechten Seite graphisch auf, so erhält man eine Gerade mit der Neigung $-\frac{q}{R}$ und dem Ordinatenabschnitt x . Die Werte für $\frac{d\Delta T}{dt}$ sind durch die Neigung der Tangente gegeben, die im entsprechenden Temperatur-Zeitpunkt an die ΔT -Kurve angelegt wird (siehe Abb. 3).

IV. APPARATUR

Die DTA-Apparatur besteht aus 3 Hauptteilen:

1. Ofen mit Ofengestell, Meßkopf und Vakuumvorrichtung
2. Steuergerät mit Transduktor
3. Registriergerät

Die Funktionsweise der Geräte zueinander veranschaulicht folgende Blockschaltung:



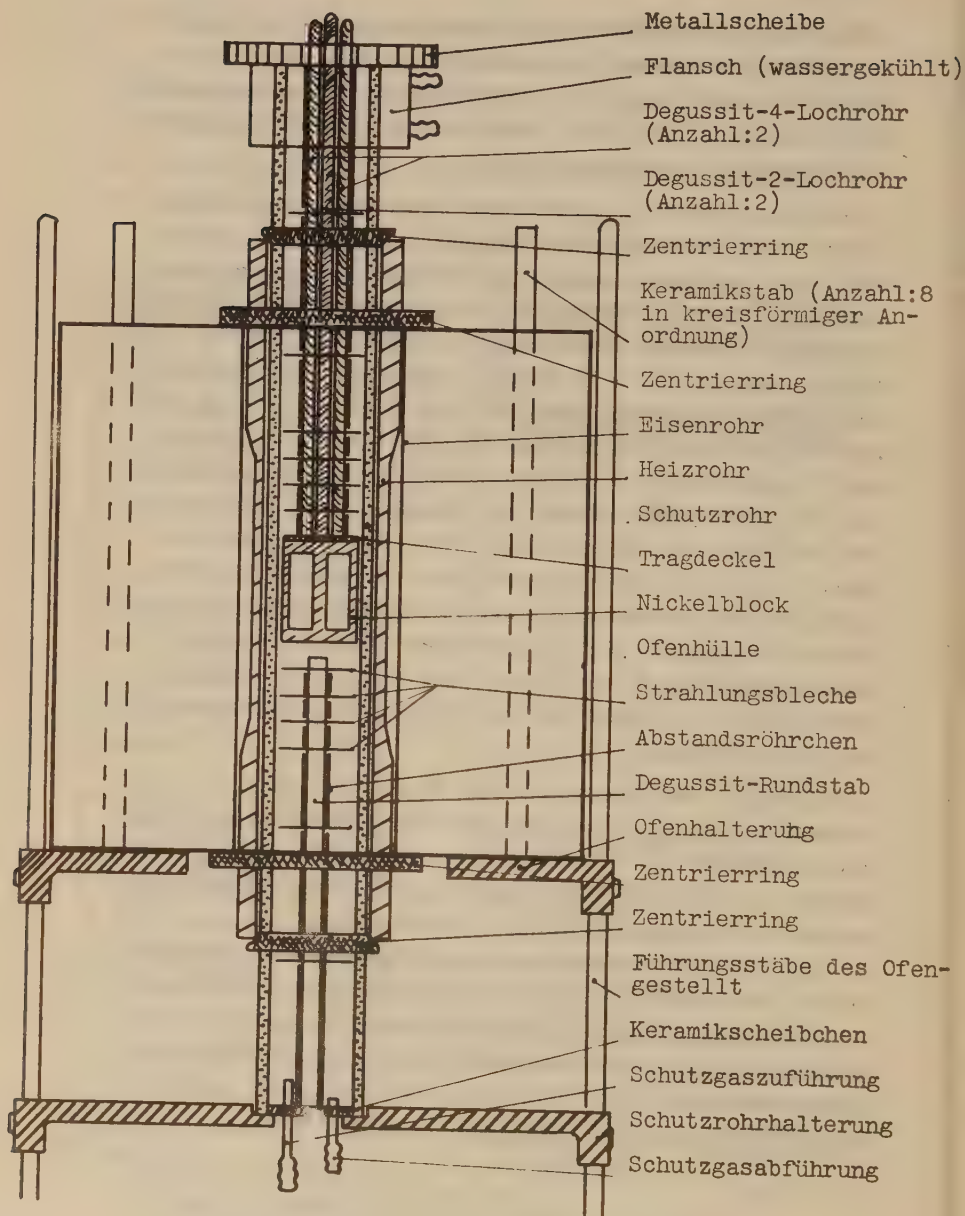
1. Ofen

Für die quantitativen reaktionskinetischen Messungen wurde eine vorhandene DTA-Apparatur der Firma GEBR. NETZSCH in Selb/Bayern in eine elektrisch eichbare Apparatur umgebaut (Lit. 28). Dabei waren folgende besondere Anforderungen zu berücksichtigen.

Der Ofen, dessen schematische Darstellung die Abb. 5 zeigt, mußte innerhalb des Gebiets der Probananordnung über eine genügend ausgedehnte homogene Temperaturzone verfügen. Zur Verwendung kam daher ein Heizrohr aus Siliciumcarbid, dessen Verhältnis der lichten Weite zur Länge $40 \text{ mm} : 400 \text{ mm} = 1 : 10$ betrug, wobei die Verdickungen an den Enden des Rohres, also im Bereich des stärksten Temperaturgradienten am meisten beheizt wurden. Die Anordnung von jeweils 6 Strahlungsblechen oberhalb und unterhalb des Meßsystems diente zur Unterdrückung der störenden Einflüsse der Konvektion. Schließlich sorgte ein durch seine gute Wärmeleitfähigkeit ausgezeichnete Nickelblock für ein annäherndes Verschwinden des Temperaturgradienten in axialer und horizontaler Richtung innerhalb des Reaktionsbereiches. Die Einhaltung minimaler Abstände zwischen Heiz- und Meßsystem ergab eine gute und reproduzierbare Zentrierung.

Besondere Bedeutung mußte der Dimensionierung der Probenbehälter gewidmet werden, da nur schlechtwärmeleitende Pulvergemische zur Reaktion kamen. Die Differenz des Wärmeinhalts, die sich durch Änderung der Substanzart ergab, konnte bei geringer Einwaage klein gehalten werden, indem für die Probenbehälter keramisches Material aus Degussit Al 23 verwendet wurde, das sich durch seinen hohen Wasserwert gegenüber metallischem Material auszeichnet. Allerdings bringt der höhere Wärmeinhalt eine schlechtere Meßempfindlichkeit mit sich, so daß erst durch mehrere Voruntersuchungen das geeignete Bechermmaß gefunden wurde.

Abb.5 Schema des DTA - Ofens



Zur Verwendung kamen 30 mm hohe Röhrentiegel, die eine Wandstärke von 0,5 mm und einen Außendurchmesser von 8 mm aufwiesen.

Die Anordnung der Probenbehälter mußte so gewählt werden, daß die Substanzen einer genauen Wägung zugänglich waren. Aus diesem Grund entwickelten wir einen neuen Meßkopf, in dem auch die erforderliche Eichheizung installiert wurde.

Für Versuche mit hohen Aufheizgeschwindigkeiten (über $2^{\circ}\text{C}/\text{Minute}$) erwies sich die Wärmekapazität und damit die Trägheit des vorhandenen Ofens als zu groß. Daher wurden in Boden- und Deckplatte der 30 cm hohen Ofenhülle jeweils 8 Bohrungen angebracht, die für ausreichende Durchlüftung sorgten. Bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten mußten die Bohrungen mit Keramikstäben abgedichtet werden, indem man diese längs des Ofens hindurchsteckte, damit die Linearität des Aufheizens nicht gestört war.

An die Vakuumapparatur mußten keine allzu hohen Anforderungen gestellt werden, da die DTA-Untersuchungen nur mit Schutzgasfüllungen betrieben wurden. Im wesentlichen besteht sie aus Rotationspumpe, Manometer, einem Druckausgleichskolben von 3 Litern und den entsprechenden Hähnen zum Evakuieren und Füllen des Meßraums und zum Belüften der Pumpe. Mit dieser Anordnung wurde ein Vakuum von 10^{-2} Torr erreicht.

2. Steuergerät

Es besteht experimentell nur annähernd die Möglichkeit, die Wärmekapazität der beiden Probenbecher mit Inhalt (Versuchs- bzw. Inertsubstanz) als gleich zu betrachten. In Wirklichkeit liegt immer die Ungleichheit $(W_I + C_I) \neq (W_{II} + C_{II})$ vor. Dieser Unterschied im Wärmeinhalt wirkt sich bei Abweichungen von der Linearität des Aufheizens insofern ungünstig aus, daß das eine Probensystem, je nach Wärmekapazität, schneller oder langsamer die dauernd zu-

geführte Wärme aufnimmt als das andere. Die Bedingung (5) $\Delta T = 0$ ist daher nicht erfüllt. Es werden zusätzliche Peaks der Nulllinie aufgeprägt, was selbst eine qualitative Auswertung der DTA unmöglich macht.

Bei exakt linearem Aufheizen erkennt man die unterschiedliche Wärmekapazität lediglich in einer parallelen Verschiebung der ΔT -Kurve nach oben oder nach unten.

Es bedarf eines gewissen Regelaufwands, die Linearität des Aufheizens herzustellen. Dazu dient das zum Teil am hiesigen Institut entwickelte Steuergerät 404 der Firma NETZSCH, bei dem zusätzlich verschiedene Programme wie Konstanthaltung einer vorgegebenen Temperatur, Abkühlungsprozesse und Änderung der Aufheizgeschwindigkeit eingestellt werden können.

Die Regelung geschieht im wesentlichen über einen lichtelektrischen Schalter, der die Ofenheizung zwischen einer großen und einer kleinen Heizleistung schaltet. Die infolge dieser Zweipunktcharakteristik entstehenden periodischen Schwankungen um den Sollwert müssen linearisiert werden. Je nach Programm wird vom Zeitplangeber ein bestimmter Sollwert als Spannung vorgegeben und mit der Thermospannung des Ofensteuerelements, also dem "Istwert", verglichen. Der bei einer Differenz der Spannungen auftretende Strom wird durch ein Spiegelgalvanometer angezeigt.

Die Linearisierung des Zwei-Punktreglers erfolgt nun dadurch, daß das Lichtbündel, bevor es über das Spiegelgalvanometer auf einen Photowiderstand fällt, moduliert wird. Man bringt dazu eine über einen Synchronmotor angetriebene exzentrisch rotierende Scheibe derart in den Lichtstrahl, daß eine abwechselnde Belichtung und Verdunklung des Photowiderstands erfolgt.

Bei Abweichung vom Sollwert ändert sich das Verhältnis von Hell- und Dunkelzeit entsprechend dem Ausschlag des Spiegelgalvanometers. Die Heizleistung des Ofens wird da-

mit proportional der Differenz von Soll- und Istwert verstellt. Ein Maß für die Steilheit des Reglers ist die Differenz der beiden Leistungen; sie muß klein gehalten werden und darf den Proportionalbereich nicht überschreiten.

Nun steigt der mittlere Leistungsbedarf des Ofens mit der Temperatur stark an, und der Regler wird mehr und mehr aus dem Proportionalitätsbereich herauskommen. Bei längeren Abweichungen von der Sollgröße wird die Leistung nachgestellt und somit der Regler wieder ins Gleichgewicht gebracht. Diese Aufgabe übernimmt ein sogenannter I-Regler, der die Stellgröße nicht nur proportional der Abweichung von der Sollgröße ändert, sondern noch zusätzlich die Dauer der Abweichung berücksichtigt. Das heißt, er integriert die Abweichung des Sollwerts über die Zeit und verändert die Stellgröße gemäß diesem Integral. Eine genaue Darstellung der Regeltheorie wurde von SCHILLING (Lit. 30) und von WITTIG und KEMENY (Lit. 31) durchgeführt.

Die für die Vergleichsspannung (3 Volt) maßgebenden Luft-Sauerstoff-Elemente im Steuergerät genügten in ihrer Spannungsstabilität unseren Anforderungen nicht. Sie wurden gegen ein spannungsstabilisiertes Gleichstrom-Netzgerät ausgetauscht.

Als Leistungsverstärker dient ein Transduktor, dem zur Anpassung der Leistung an den Ofen ein Zwischentransformator nachgeschaltet ist. Die auf die vorher beschriebene Art entstehenden Steuerimpulse werden verstärkt und über einen Gleichrichter auf den Transduktor übertragen (siehe Abb. 4).

3. Registriergerät

Ein mit zwei hochempfindlichen Präzisions-Spiegel-Galvanometern bestücktes Photoregistriergerät zeichnet gleichzeitig die Temperaturdifferenz ΔT , die absolute Temperatur ϑ und die Basislinie auf.

Die über mehrere Spiegel umgelenkten Lichtzeiger fallen auf den Schlitz der Registriertrommel (siehe Abb. 4), sowie auf eine Mattscheibe, die auf der Abdeckhaube des Gerätes angebracht ist. Es bestand daher die Möglichkeit, auch während des Versuchs den Temperaturverlauf zu verfolgen.

Die Helligkeit der Lichtmarken muß über ein Potentiometer der Registriergeschwindigkeit angepaßt werden, damit auf dem Registrierblatt keine Über- oder Unterbelichtung erfolgt.

Beim Wechseln und Entwickeln des Registrierblatts waren einige besondere Handhabungen zu beachten, die der Betriebsanleitung entnommen wurden.

Die Empfindlichkeit der Messung der Differentialthermo-spannung kann in mehreren Stufen eingestellt werden. Unter Berücksichtigung der Aufheizgeschwindigkeit, die auf die Höhe der DTA-Kurven einen Einfluß hat, wurden alle Versuche mit höchster Empfindlichkeit durchgeführt.

Zusätzlich brachten wir im Registriergerät eine Eichlampe an, deren Aufgabe später bei der Eichung der absoluten Temperatur beschrieben wird.

V. EICHUNG DER APPARATUR

1. Thermoelemente

Die Temperaturabhängigkeit der Apparatekonstanten macht es notwendig, eine genaue und vor allem reproduzierbare Eichung der Thermoelemente durchzuführen.

Nach unserer Erfahrung sind im Temperaturbereich bis 1000°C nur Pt/Pt-Rh-Thermoelemente geeignet. Sie haben zwar den Nachteil einer kleinen Temperaturabhängigkeit ihrer Thermokraft, jedoch zeichnen sie sich durch große Beständigkeit und Reproduzierbarkeit aus. Wir konnten die gleichen Thermoelemente trotz häufigen Erwärms und Abkühlens über mehrere Jahre verwenden. Regelmäßig vorgenommene Nacheichungen zeigten keine Veränderungen.

Ni/Cr-Ni-Thermoelemente, die von uns probeweise verwendet wurden, sind für die Absoluttemperaturmessung, sowie für die Messung der differentiellen Temperatur ΔT bei der quantitativen DTA ungeeignet. Ihre Thermokraft ist nach mehrmaligem Erwärmen und Abkühlen nicht mehr reproduzierbar. Um eine geringe Wärmeableitung zu gewährleisten, wurden nur 0,3 mm starke Drähte für die Pt/Pt-Rh-Thermoelemente benutzt. Sie wurden vor der Eichung durch Glühen und anschließendes Kaltziehen und Wiederholung dieses Prozesses künstlich gealtert.

Die Eichung geschah durch die Messung der Thermokräfte einiger konstanter und thermodynamisch definierter Fixpunkttemperaturen. Dazu eigneten sich die Schmelztemperaturen der chemisch reinen Metalle Zinn, Wismut, Cadmium, Zink, Antimon und Silber.

Zur optimalen Annäherung an die Fixpunkttemperaturen wurde mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung für die Korrektur der gemessenen Werte der Thermospannungen bei den Schmelztemperaturen ein Polynom vierten Grades bestimmt.

Dabei soll die Summe der Quadrate der Differenzen zwischen den gemessenen Thermospannungen und den entsprechenden aus der DIN-Tabelle 43710 für das Pt/Pt-Rh-Thermoelement interpolierten ein Minimum sein. Tabelle V zeigt in der fünften Spalte die Abweichungen der DIN-Werte der Schmelztemperaturen (ϑ_s) von den gemessenen Thermospannungen (ϑ_g).

T A B E L L E V

Eich- metall	ϑ_s (°C)	ϑ_s (mV) DIN	ϑ_g (mV) gem.	$\vartheta_s - \vartheta_g$ (mV)
Sn	231,9	1,7095	1,7084	+ 1,1 · 10 ⁻³
Bi	271,3	2,0567	2,0551	+ 1,6 · 10 ⁻³
Cd	320,9	2,5074	2,5090	- 1,6 · 10 ⁻³
Zn	419,4	3,4363	3,4377	- 1,4 · 10 ⁻³
Sb	630,0	5,5320	5,5320	0
Ag	960,5	9,1167	9,1199	- 3,2 · 10 ⁻³

Das Polynom für die Korrektur lautet:

$$\Delta \vartheta_k = (4,914 \vartheta_g - 0,897 \vartheta_g^2 - 0,123 \vartheta_g^3 + 0,022 \vartheta_g^4) \cdot 10^{-3} \text{ in mV}$$

Für die Berechnung der richtigen Temperatur ϑ gilt:

$$\vartheta = \vartheta_g + \Delta \vartheta_k$$

ϑ = richtige Temperatur in mV

$\Delta \vartheta_k$ = Korrektur in mV

ϑ_g = gemessene Temperatur in mV

Die fortlaufenden Thermospannungen, 0,5; 0,6;, 9,6 in mV wurden mit Hilfe der Funktion $\Delta \vartheta_k = f(\vartheta_g)$ korrigiert und in einer Tabelle angeordnet. Die dazugehörigen °C-Werte wurden durch lineare Interpolation aus der DIN-

T A B E L L E VI

ϑ_g^0 (mV)	ϑ^0 (mV)	ϑ^l (°C)	ϑ_g^0 (mV)	ϑ^l (mV)	ϑ^l (°C)
0,5	0,50222	83,1	5,1	5,10030	587,9
0,6	0,60260	94,4	5,2	5,20009	597,7
0,7	0,70296	108,1	5,3	5,29989	607,4
0,8	0,80330	121,5	5,4	5,39972	617,2
0,9	0,90362	134,5	5,5	5,49956	626,9
1,0	1,00392	147,3	5,6	5,59942	636,5
1,1	1,10419	159,8	5,7	5,69931	646,2
1,2	1,20444	172,1	5,8	5,79922	655,9
1,3	1,30466	184,3	5,9	5,89916	665,5
1,4	1,40487	196,3	6,0	5,99914	675,1
1,5	1,50505	208,1	6,1	6,09914	684,7
1,6	1,60521	219,8	6,2	6,19918	694,2
1,7	1,70534	231,4	6,3	6,29926	703,7
1,8	1,80545	242,9	6,4	6,39937	713,2
1,9	1,90554	254,3	6,5	6,49953	722,7
2,0	2,00561	265,6	6,6	6,59974	732,1
2,1	2,10565	276,7	6,7	6,69996	741,6
2,2	2,20567	287,9	6,8	6,80030	751,0
2,3	2,30568	298,9	6,9	6,90066	760,3
2,4	2,40566	309,7	7,0	7,00108	769,6
2,5	2,50562	320,7	7,1	7,10155	779,0
2,6	2,60556	331,5	7,2	7,20209	788,3
2,7	2,70548	342,2	7,3	7,30270	797,6
2,8	2,80538	352,9	7,4	7,40337	806,8
2,9	2,90526	363,5	7,5	7,50412	816,1
3,0	3,00513	374,1	7,6	7,60494	825,3
3,1	3,10498	384,6	7,7	7,70584	834,5
3,2	3,20482	395,1	7,8	7,80682	843,7
3,3	3,30464	405,6	7,9	7,90789	852,9
3,4	3,40444	416,0	8,0	8,00904	862,0
3,5	3,50424	426,4	8,1	8,11029	871,1
3,6	3,60402	436,8	8,2	8,21163	880,2
3,7	3,70380	447,1	8,3	8,31307	889,4
3,8	3,80356	457,4	8,4	8,41461	898,4
3,9	3,90332	467,7	8,5	8,51626	907,5
4,0	4,00306	477,9	8,6	8,61803	916,5
4,1	4,10281	488,0	8,7	8,71990	925,6
4,2	4,20255	498,1	8,8	8,82189	934,6
4,3	4,30229	508,3	8,9	8,92400	943,6
4,4	4,40202	518,3	9,0	9,02624	952,6
4,5	4,50176	528,4	9,1	9,12861	961,5
4,6	4,60150	538,4	9,2	9,23111	970,5
4,7	4,70125	548,3	9,3	9,33375	979,5
4,8	4,80100	558,3	9,4	9,43654	988,4
4,9	4,90075	568,2	9,5	9,53946	997,3
5,0	5,00052	578,1	9,6	9,64254	1006,3

Tabelle bestimmt (siehe Tabelle VI).

Die Messung der Schmelztemperaturen wurde unter veränderten, aber ähnlichen Bedingungen vorgenommen wie die eigentlichen späteren Versuchsmessungen. Um einen guten Wärmeübergang auf das Thermoelement zu erreichen, ist es wichtig, die Schmelze zu rühren und ausreichende Substanzmengen zu verwenden. Dies konnte nicht im DTA-Ofen geschehen. Dazu wurde der Meßkopf ohne Nickelblock über einen Simon-Müller-Ofen gehängt, derart, daß die mit Schutzhülsen versehenen Thermoperlen in die Schmelze eintauchten. Mit dieser Methode eichten wir zunächst nur das Thermoelement, das zur Bestimmung der absoluten Temperatur vorgesehen ist. Die Thermokraft wurde mit einem Dieselhorst-Kompensator gemessen.

Als Bezugspunkt für die Kaltstelle des Thermoelements diente eine Eis-Wassermischung, die in einem Dewargefäß gerührt wurde. Die Temperatur dieser Mischung kontrollierten wir mit einem Beckmannthermometer. Sie blieb auf $1 \text{ bis } 3 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}$ konstant.

2. Absolute Temperatur

Die kinetische Behandlung von Reaktionsmechanismen, insbesondere die Bestimmung der Aktivierungsenergie, setzt die genaue Kenntnis der absoluten Temperatur voraus.

Bei unserem kommerziellen Photoregistriergerät genügte es nicht, zur Eichung der Temperatur die DTA der $\beta - \alpha$ Umwandlung von Quarzpulver bei 573°C durchzuführen, wie es von der Herstellerfirma vorgeschlagen wird.

Wir entschlossen uns zu einer elektrischen Eichung. Hier bietet sich eine einfache Kompensationsschaltung an, die den Vorteil hat, daß sich das Thermoelement während der Eichung im stromlosen Zustand befindet (siehe Abb.6).

Der Hilfsstrom wurde auf 1 mA eingestellt und durch den zweiten Stromkreis, in dem sich das Normalelement N befindet, über ein hochempfindliches Multiflexgalvanometer G als Nullinstrument kontrolliert. Die beiden Stöpselrheostaten R_2 dienten zur Einstellung der Kompensationsspannung, mit der die EMK des Thermoelements kompensiert werden sollte. Dies geschah meistens in Abständen von 0,1 mV; das entspricht bei Pt/Pt-Rh-Elementen Temperaturintervallen von ca. 10°C .

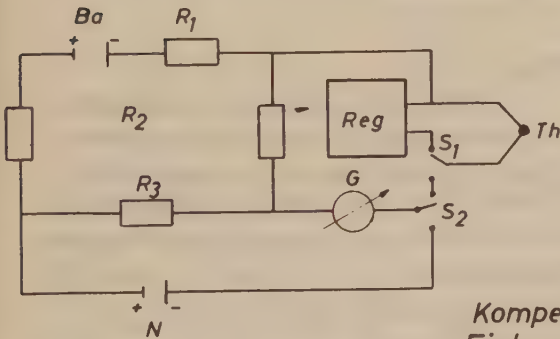


Abb. 6
Kompensationsschaltung
zur Eichung der Temperatur ∇

Reg.	= Registriergerät	R_1	= Vorwiderstand
G	= Galvanometer (0-Instrument)	R_2	= 2 Stöpselrheostaten
N	= Normalelement	R_3	= Kompensationswider- stand für N
Th	= Thermoelement	Ba	= Batterie (2 Volt)
S_1, S_2	= 2 Quecksilber- schalter		

Eine im Registriergerät installierte Lampe (5 Watt) wurde während des Nulldurchgangs der Lichtmarke am Galvanometer eine Sekunde lang eingeschaltet, so daß der Trommelspalt auf dem Photoregistrierblatt als deutliche

Markierung in Form einer senkrechten Linie abgebildet wurde. Auf diese Weise entstand eine übersichtliche Linienschar, wobei lediglich die entsprechenden Temperaturen vom Meßprotokoll auf das entwickelte und getrocknete Photoregistrierblatt übertragen werden mußten. Bei langsamer Aufheizgeschwindigkeit ($2^{\circ}\text{C}/\text{Minute}$) und hoher Trommelgeschwindigkeit ($1,5 \text{ Stunden}/\text{Umlauf}$) des Registriergeräts konnten somit Temperaturen auf eine Genauigkeit von $0,1^{\circ}\text{C}$ bestimmt werden.

3. Leistungsmessung

Vergleicht man in der Literatur sogenannte Eichsubstanzen fester Stoffe mit bekannter (?) spezifischer Wärme und bekannten (?) Umwandlungswärmen, so treten erhebliche Unterschiede in der Angabe der entsprechenden Daten auf (vergleiche Lit. 32, 33 u. 34). Um der willkürlichen Verwendung des Literaturmaterials zu entgehen, haben wir uns zu einer elektrischen Eichung entschlossen.

Den Strom für die Eichheizung entnahmen wir einem Bleiakkumulator (Bosch-Autobatterie mit 60 Ah), der sich durch seine hohe Ladekapazität ausgezeichnet bewährte. Er blieb bei geringer Stromentnahme (ca. 100 mA) über mehrere Stunden spannungskonstant. Eine Thermostatisierung der Batterie war angebracht, doch wegen der großen thermischen Trägheit genügte eine thermische Isolation aus Holzwole.

Die beiden 0,2 Präzisionsinstrumente für die Strom- und Spannungsmessung haben wir nach Abb. 7 in Stromfeylerschaltung geschaltet. Damit bedarf die direkte Ableseung des Stroms i und der Spannung U wegen der Parallelschaltung von Eichheizung und Voltmeter noch einer Korrektur f . Die im Probenbehälter entwickelte Leistung L_k berechnet sich zu

$$L_k = f \cdot i \cdot U = f \cdot L. \quad (24)$$

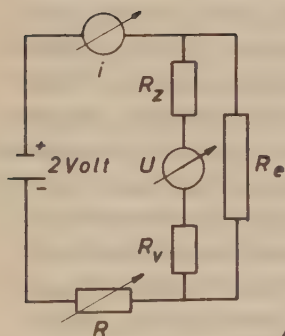
Aus den beiden KIRCHHOFF'schen Sätzen für die Stromver-
zweigung ergibt sich für die Korrektur f:

$$f = \frac{(R_v + R_z)^2}{R_v(R_z + R_v + R_e)} \quad (25)$$

Setzt man die gemessenen Widerstandswerte von R_v , R_e
und R_z ein, so erhält man bei 20°C für f den Wert

$$\underline{f = 1,198.}$$

$$R_v = 900 \text{ Ohm}, \quad R_z = 189 \text{ Ohm}, \quad R_e = 11 \text{ Ohm}$$



- R_v = Innenwiderstand des Voltmeters
- R_z = Widerstand der Voltmeterzuleitungen
- R_e = Widerstand der Eichheizung
- R = Vorwiderstand
- i = angezeigter Strom
- U = angezeigte Spannung

Abb. 7

Für eine richtige Leistungsmessung ist die präzise Anschweißung der Potentialdrähte an der Eichheizung wichtig, da L_k nur innerhalb des Probenbechers entwickelt werden darf. Bei der Dimensionierung der Eichheizung war darauf zu achten, daß bei der im allgemeinen verwendeten Leistung L beide Meßinstrumente einen großen Ausschlag zeigen. Bei kleinen Ausschlägen ist die Ablesung ungenauer und der Fehler der Leistungsmessung wird entsprechend größer.

4. Wärmeaustauschkonstante K

Definitionsgemäß erhält man K aus der in das Testprobensystem hineingesteckten Leistung L und der eingetretenen Temperaturdifferenz ΔT .

$$K = \frac{L}{\Delta T} \quad (26)$$

Es ist zweckmäßig, die Berechnung von K nicht nach Gleichung (10), sondern in Anlehnung an Gleichung (13) nach

$$K = \frac{L_k(t_b - t_o)}{A} \quad (27)$$

vorzunehmen. Beim Ausplanimetrieren erfaßt man die Gesamtfläche A des Eichpeaks, außerdem läßt sich die Einschaltzeit der Eichheizung, nämlich von t_o bis t_b (siehe Abb.2), mit einer Stoppuhr genau festhalten. Der K-Wert ist somit auf die gesamte Meßanordnung bezogen, und seine Dimension ist nunmehr Energie pro Papierflächeneinheit. Da das Einbringen der verschiedenen zu untersuchenden Substanzen die thermischen Eigenschaften der Meßanordnung jeweils verändert, macht es die Temperaturabhängigkeit von K sowie die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit und das unterschiedliche Verhalten der spezifischen Wärme der einzelnen Proben notwendig, während oder nach jedem Versuch eine Eichung durchzuführen. Dies geschah nach folgender Methode:

Bei den Versuchsreihen mit den stöchiometrischen Ionenkristallen $PbCl_2$ und $CuCl$ besteht kein großer Unterschied in bezug auf die spezifische Wärme, erkenntlich an der geringen parallelen Versetzung der ΔT -Kurve vor und nach der Reaktion (Bildteil Blatt 1 bis 18). In diesem Fall konnten bei nochmaligem Aufheizen des Reaktionsprodukts und unveränderter Versuchsdurchführung die Eichpeaks gesetzt werden. Das hatte erstens den Vorteil der Abgren-

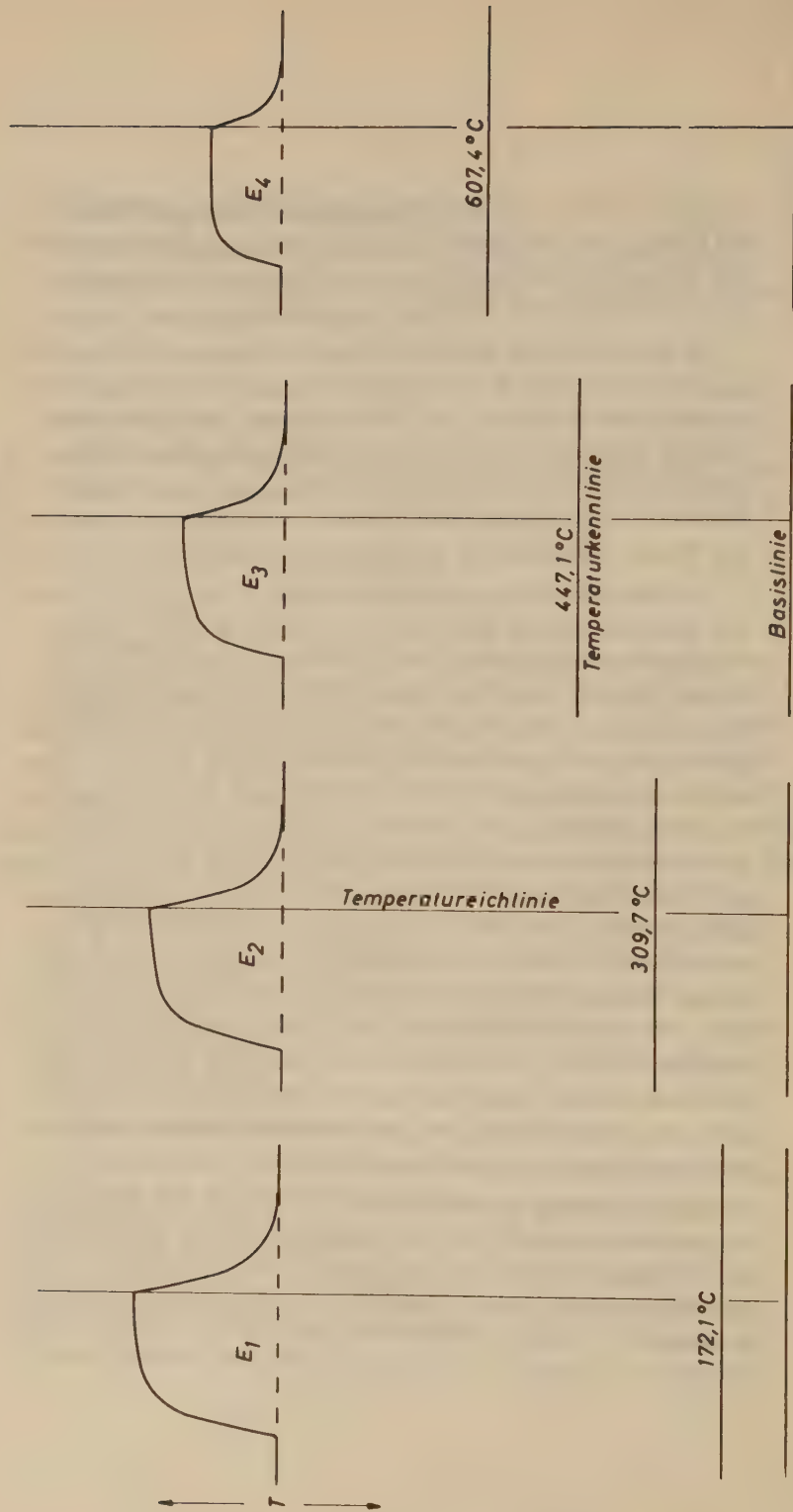
zung der Fläche des DTA-Peaks durch die entstehende Nulllinie, und zweitens erhielten wir eine kontinuierliche Folge von Eichpeaks, auch im Temperaturintervall, wo die eigentliche Reaktion stattfand.

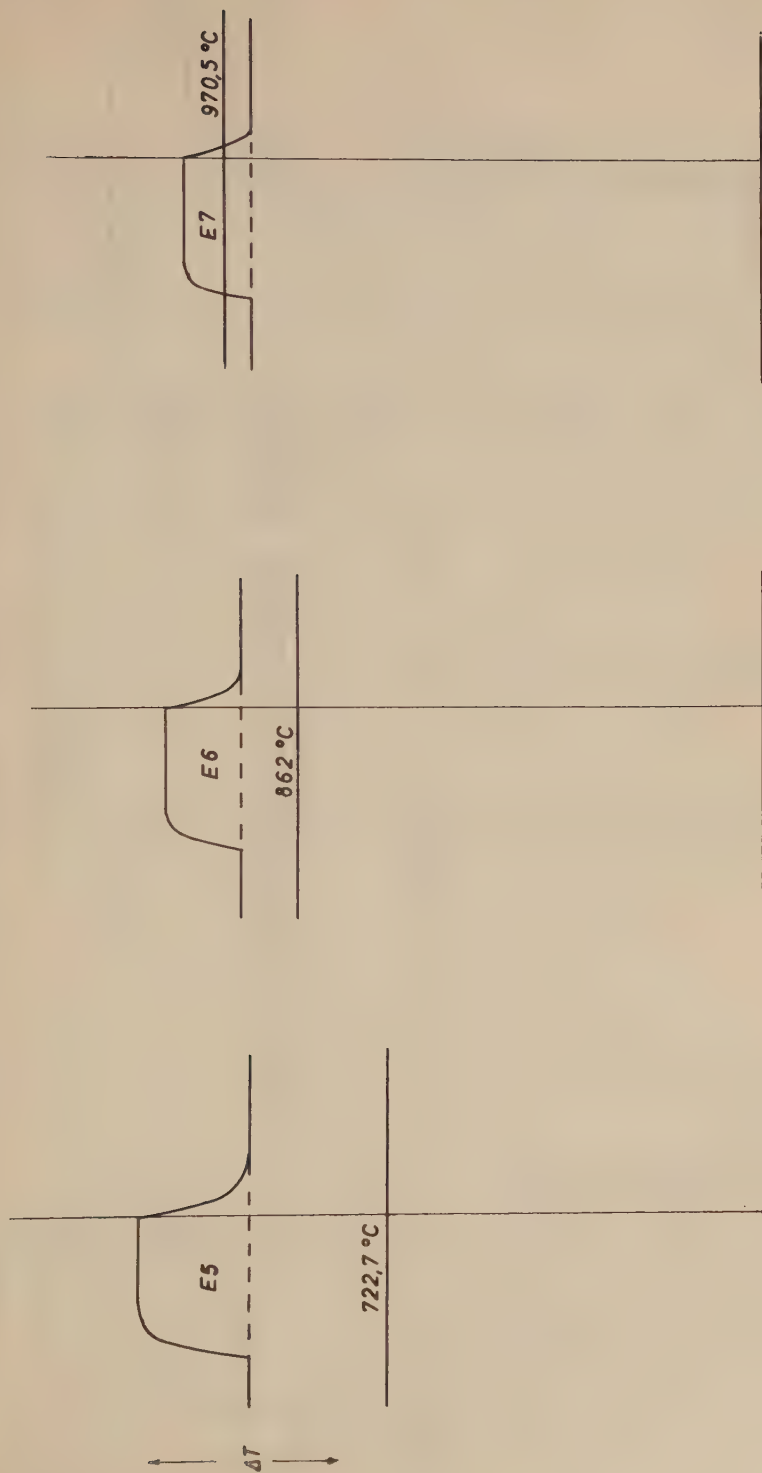
Die geometrische Anordnung des Eichheizens in der Probe erfordert eine Korrektur an den nach Gleichung (27) berechneten K-Werten. Aus mechanischen und chemischen Gründen mußten wir um die Eichheizung und die Thermo-elementperlen eine Schutzhülse anbringen, was zu einer leichten Überhitzung beim Eichern im Vergleich zu der in der Probe entstehenden chemischen Reaktionswärme führt.

Zur Ermittlung der Korrekturfunktion $k(\vartheta_g')$, die sich aus dem Quotienten der wahren K-Funktion $K_a(\vartheta_g')$ und der infolge der Überhitzung fehlerhaften K-Funktion $K_i(\vartheta_g')$ ergibt, müssen zwei gesonderte Versuchsreihen durchgeführt werden. Dazu brachten wir eine zweite Eichheizung mit den nahezu gleichen Widerstandswerten wie die erste um die Schutzhülse an, also in dem Raum des Probenbehälters, der später mit den Versuchssubstanzen gefüllt wurde. Zur besseren Reproduzierbarkeit haben wir diese sogenannte "äußere Heizung" in chemisch inaktives Al_2O_3 eingebettet. Mit Hilfe des Steuergeräts stellten wir nacheinander mehrere konstante Ofentemperaturen ein und schalteten, nachdem jedesmal die Temperaturkonstanz erreicht war, die äußere Heizung an. Über das Registriergerät erhielten wir den ΔT -Kurvenverlauf der Abb. 8 und 9. Den gleichen Prozeß wiederholten wir mit der Heizung innerhalb der Schutzhülse, der sogenannten "inneren Heizung" und registrierten die Kurven der Abb. 10 und 11.

Die Berechnung der Werte für $K_a(\vartheta_g')$ und $K_i(\vartheta_g')$ erfolgte nach Gleichung (27). Die Abhängigkeit von der Temperatur ϑ_g' wurde in Abb. 12 dargestellt. Einen Auszug aus dem Meßprotokoll zeigt Tabelle VII. Die einzelnen Größen bedeuten:

Abb. 8 Eichpeaks der äußeren Heizung





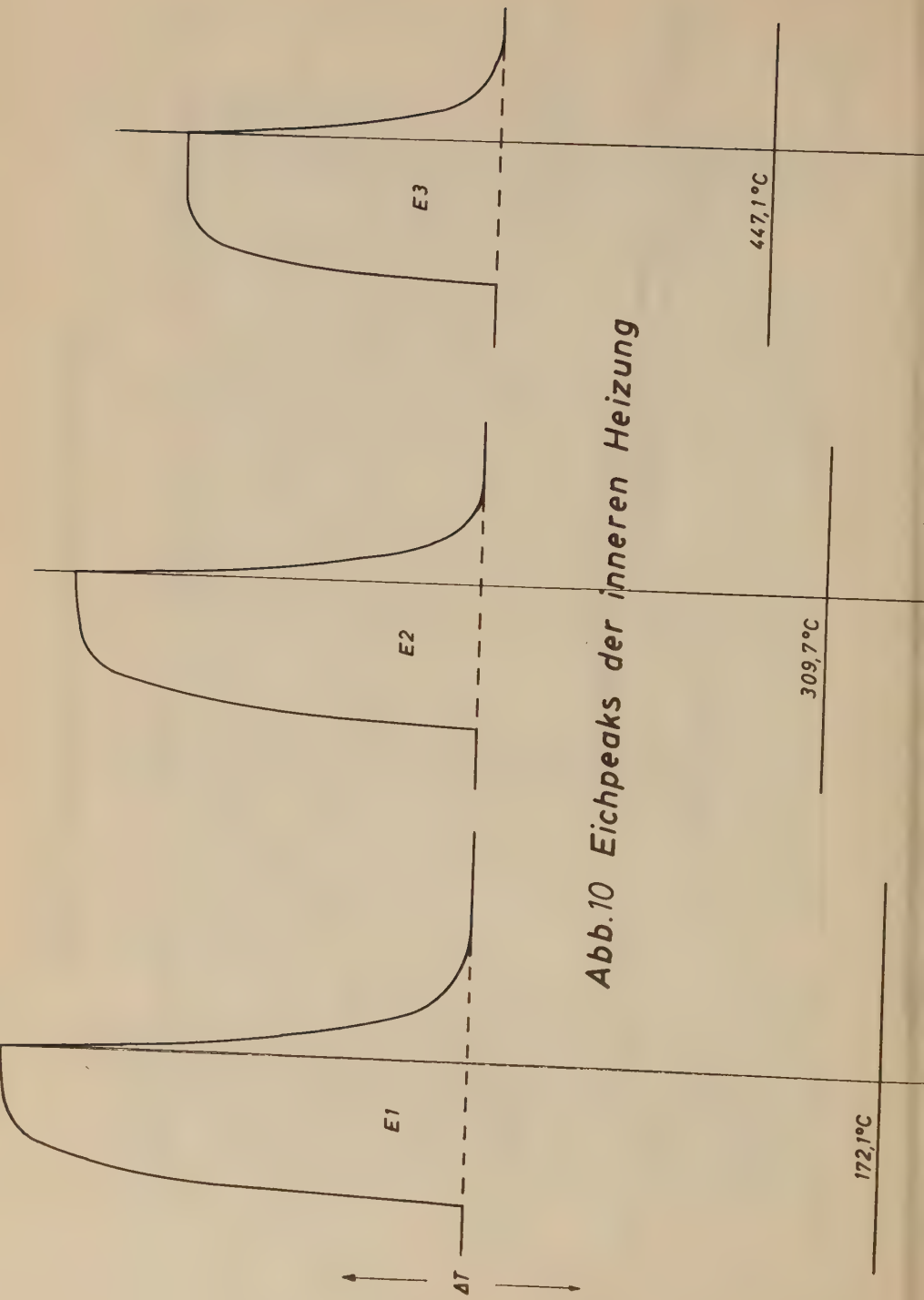
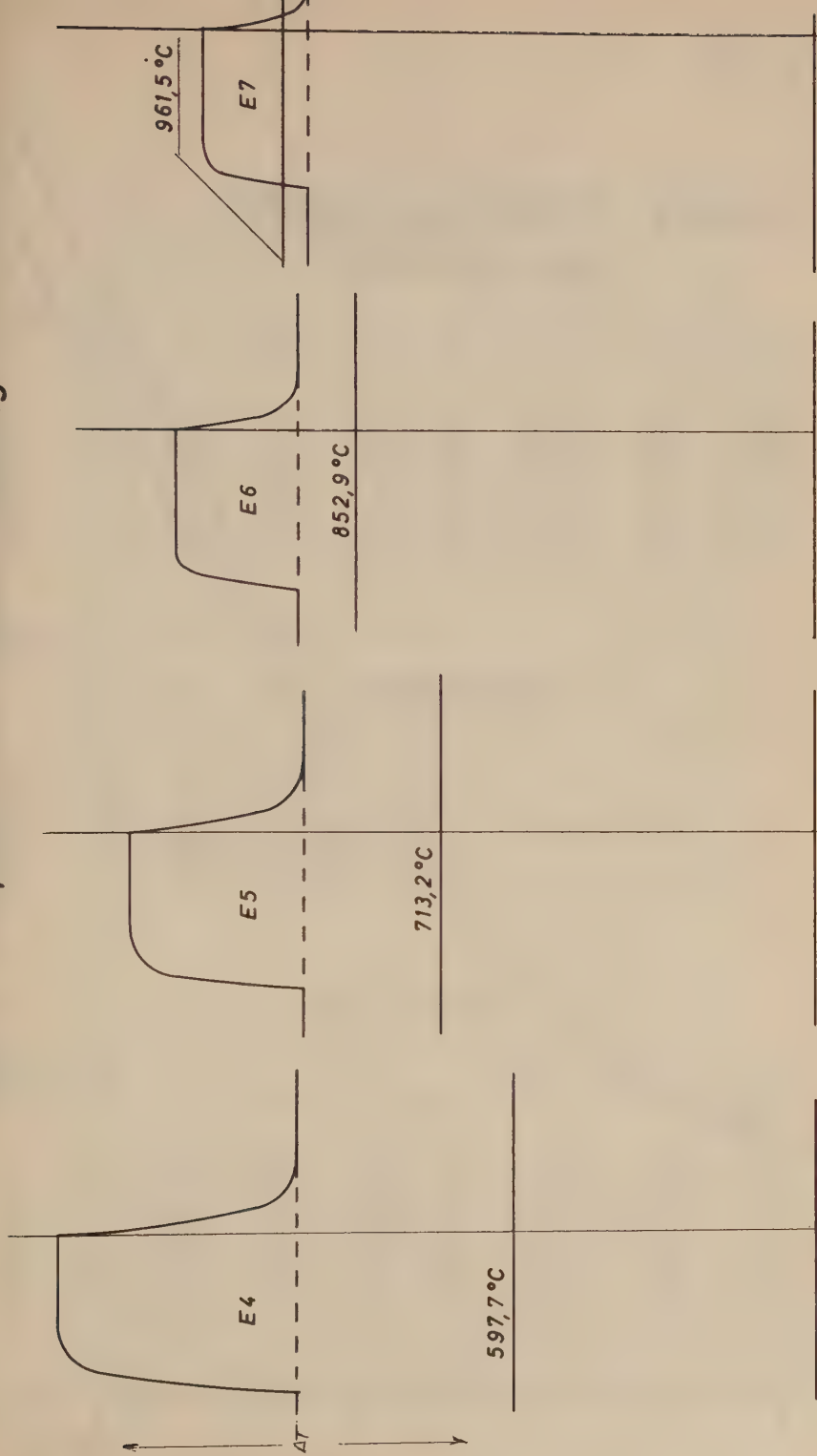
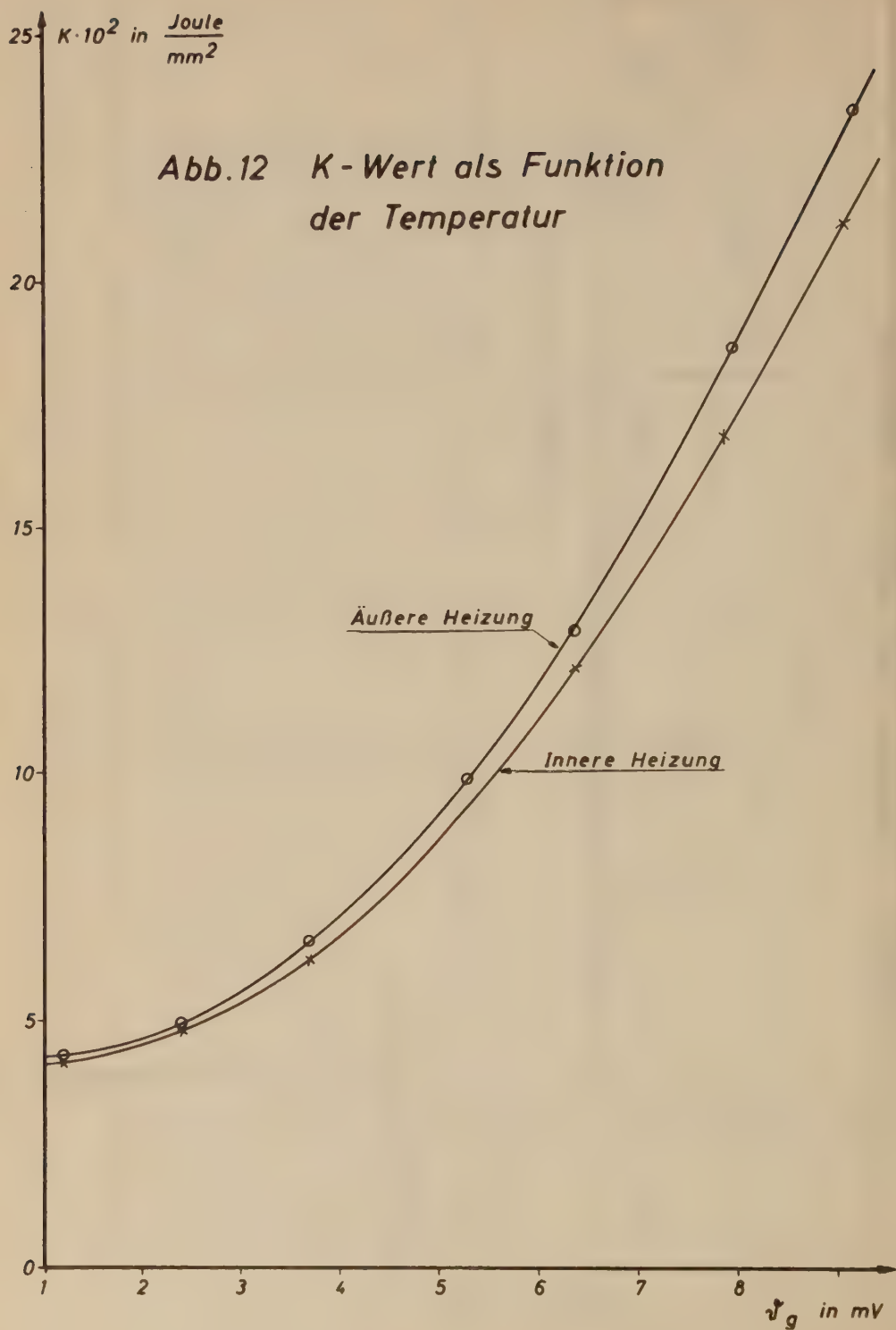


Abb.10 Eichpeaks der inneren Heizung

Abb.11 Eichpeaks der inneren Heizung





T A B E L L E VII

Äußere Heizung

Eich-Nr.	ϑ_g mV	ϑ °C	i mA	U Volt	t Sek	$L_k \cdot t$ Joule	A mm ²	K_a $\frac{\text{Joule}}{\text{mm}^2} \cdot 10^{-2}$
E1	1,2	172,1	40,0	1,384	480	31,834	750	4,243
E2	2,4	309,7	40,6	1,410	480	32,921	666	4,941
E3	3,7	447,1	40,6	1,410	480	32,921	506	6,503
E4	5,3	607,4	49,6	1,424	480	33,243	338	9,835
E5	6,4	722,7	59,7	2,178	480	74,755	583	12,822
E6	8,0	862,0	60,5	2,186	480	76,078	411	18,510
E7	9,2	970,5	61,1	2,196	480	77,630	334	23,243

Eich-Nr.	a_3 mm ²	ΔT mm	$a_3 / \Delta T$ mm	G $\frac{\text{Joule}}{\text{mm}} \cdot 10^{-2}$
E1	123	27,8	4,4245	18,77
E2	107	25,0	4,2800	21,15
E3	69	18,7	3,6898	23,99
E4	35	12,9	2,7132	26,68
E5	61	21,0	2,9048	37,25
E6	38	14,2	2,6760	49,53
E7	23	12,5	1,8400	42,77

Innere Heizung

Eich-Nr.	ϑ_g mV	ϑ °C	i mA	U Volt	t Sek	$L_k \cdot t$ Joule	A mm ²	K_i $\frac{\text{Joule}}{\text{mm}^2} \cdot 10^{-2}$
E1	1,2	172,1	72,3	2,620	540	122,54	2975	4,119
E2	2,4	309,7	72,1	2,624	540	122,40	2564	4,774
E3	3,7	447,1	71,9	2,634	540	122,54	1988	6,164
E4	5,2	597,7	70,9	2,660	540	122,01	1351	9,031
E5	6,4	713,2	70,7	2,662	540	121,75	1006	12,102
E6	7,9	852,9	70,6	2,650	540	121,04	722	16,760
E7	9,1	961,5	70,9	2,680	540	122,91	583	21,080

- ϑ_g in mV = Die über die Kompensationsmethode vorgegebene absolute Temperatur.
 ϑ in °C = Die aus Tabelle VI entnommene absolute Temperatur.
i in mA = Der am Instrument abgelesene Strom.
U in Volt = Die am Instrument abgelesene Spannung.
t in Sekunden = Die Einschaltzeit der Eichheizung.
 $L_k \cdot t$ in Joule = Die im Probenbehälter erzeugte Wärme, berechnet aus der korrigierten Leistung L_k multipliziert mit *t*.
A in mm² = Die ausplanimetrierte Gesamtfläche des Eichpeaks.
 K_a in Joule/mm² = K-Wert der äußeren Heizung.
 K_i in Joule/mm² = K-Wert der inneren Heizung.

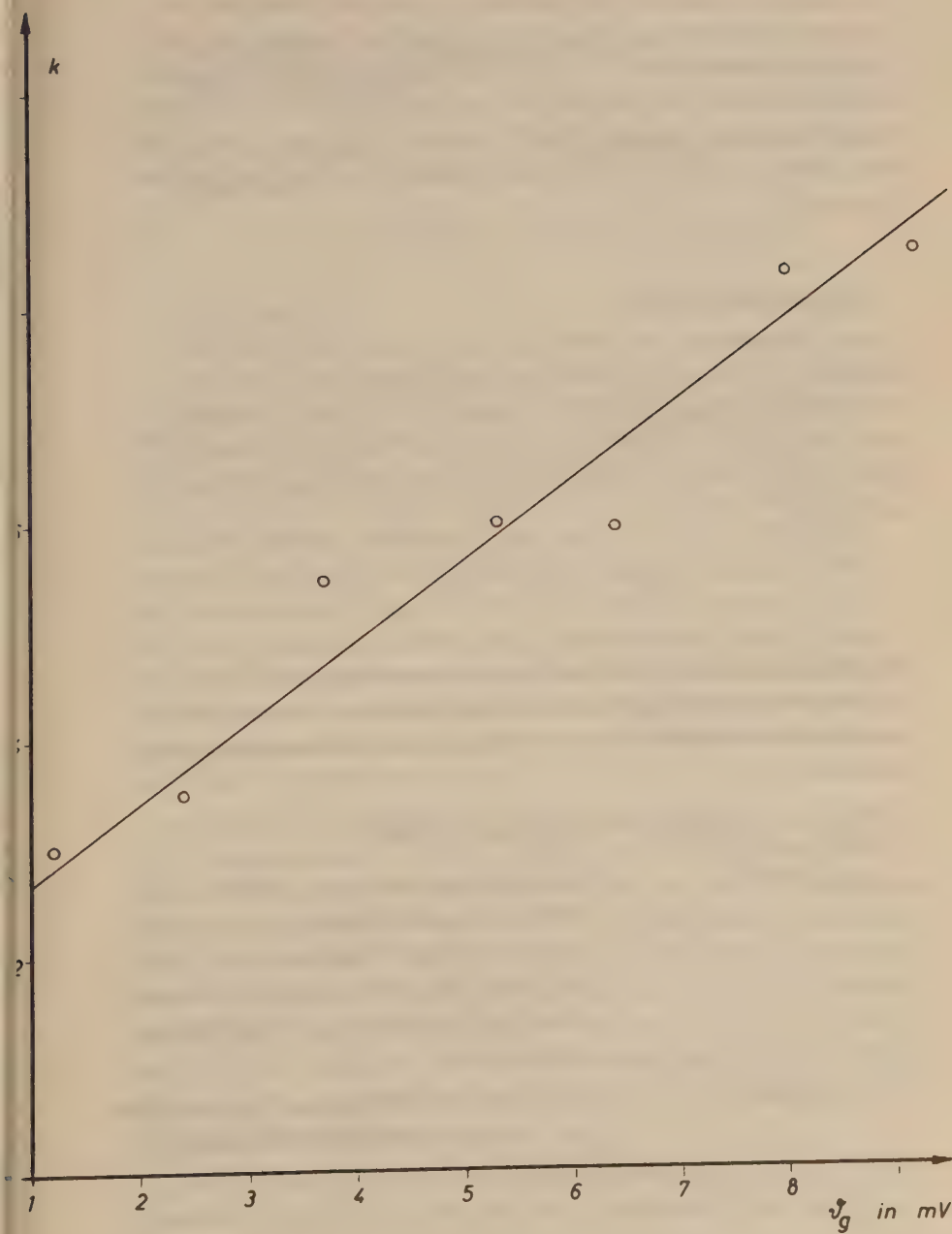
Es darf angenommen werden, daß bei allen späteren Untersuchungen die Korrekturfunktion $k(\vartheta)$ (Abb. 13 und Tabelle VIII) konstant bleibt, solange dieselbe Schutzhülse und dieselbe Eichheizung verwendet wird. Der wahre K-Wert $K(\vartheta)$ ergibt sich somit durch die Beziehung

$$K(\vartheta) = k(\vartheta) \cdot K_i(\vartheta). \quad (28)$$

T A B E L L E VIII

ϑ mV	K_a $\frac{\text{Joule}}{\text{mm}^2}$	K_i $\frac{\text{Joule}}{\text{mm}^2}$	$k = \frac{K_a}{K_i}$
1,2	0,04243	0,04119	1,030
2,4	0,04941	0,04774	1,035
3,7	0,06503	0,06164	1,055
5,3	(Aus Abb.12 entnommene Werte)		1,058
6,4	(Aus Abb.12 entnommene Werte)		1,060
8,0	(Aus Abb.12 entnommene Werte)		1,084
9,2	(Aus Abb.12 entnommene Werte)		1,086

Abb. 13
Korrekturfunktion



Die Empfindlichkeit der Apparatur ist den K-Werten umgekehrt proportional. Wegen des kleinen Formats der Registrierblätter mußte leider bei den späteren Versuchsdurchführungen die Registriergeschwindigkeit um die Hälfte herabgesetzt werden. Damit erhöht sich der K-Wert um den Faktor 2, und die Empfindlichkeit wird um die Hälfte kleiner.

5. Gesamtwasserwert G

Zur Berechnung der kinetischen Größen nach den Gleichungen (15) und (23) muß der Gesamtwasserwert und seine Temperaturabhängigkeit bekannt sein. Die Bestimmung nach Formel (11) soll an Hand der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Eichung aus demonstrativen Gründen erfolgen.

$$G(\nu) = - \frac{K(\nu) \cdot a_3}{\Delta T}$$

Die Ergebnisse der Messung des Gesamtwasserwerts sind in Tabelle VII in der letzten Spalte unter "äußere Heizung" aufgezeichnet. Die zur Berechnung notwendigen Größen sind:

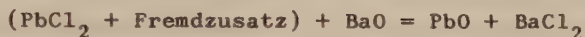
$K(\nu)$ in Joule/mm^2 = Der wahre K-Wert.

a_3 in mm^2 = Die ausplanimetrierte Fläche, die durch die Abklingkurve, die Nulllinie und die Senkrechte auf der Nulllinie im Zeitpunkt des Abschaltens der Leistung L_k eingeschlossen wird.

ΔT in mm = Die Höhe des Eichpeaks im Zeitpunkt des Abschaltens der Leistung L_k .

VI. DARSTELLUNG DER SUBSTANZEN UND DER REAKTIONSGEMISCHE

1. Die Ausgangsstoffe und Dotierungssubstanzen für die Reaktion:



1.1. Bleichlorid

Bleichlorid PbCl_2 wurde aus Bleiacetat $\text{Pb}(\text{CH}_3(\text{COO}))_2$ p.A. von MERCK hergestellt, das zunächst in siedendem Wasser gelöst und anschließend mit verdünnter HCl p.A. langsam gefällt wurde. Es bildete sich beim Abkühlen ein Niederschlag von langen weißen PbCl_2 -Nadeln, die mehrmals mit Wasser dekantiert und von der Lösung getrennt wurden. Nach den Erfahrungen von EULITZ (Lit. 11) war ein zweimaliges Umkristallisieren für die bessere Reinheit der Substanz angebracht. Dies geschah durch Lösen in destilliertem Wasser bei etwa 100°C . Die dabei entstandenen feinen Kristallnadeln wurden zuletzt während des Absaugens auf der Glasfritte mit frisch destilliertem Äther gewaschen.

Besondere Aufmerksamkeit erforderte auch die Trocknung und Aufbewahrung von PbCl_2 . Da Sauerstoff chemisorbiert wird und reagiert, wobei sich relativ leicht ein Oxychlorid PbOCl_2 bildet, mußte der Zutritt von Sauerstoff sorgfältig verhindert werden. Die Trocknung erfolgte zunächst durch leichtes Erwärmen im Exsikkator bei dauernder Evakuierung, dann 18 Stunden lang im Vakuum-Trockenofen bei 90°C und schließlich unter Stickstoffatmosphäre bei 300°C im Simon-Müller-Ofen. Die Aufbewahrung geschah im Exsikkator unter Stickstoffatmosphäre.

Die Prüfung der Reinheit des hergestellten Bleichlorids geschah durch Chlortitration nach VOLHARD, wobei sich

eine Abweichung der gemessenen Chloridmenge vom theoretischen Wert kleiner als 0,3 % ergab.

1.2. Bariumoxid

Als Ausgangssubstanz für die Herstellung von BaO diente Bariumnitrat $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ p.a. der Firma MERCK, Darmstadt. Es wurde zunächst aus siedendem Wasser umgefällt, getrocknet und anschließend unter Stickstoffatmosphäre bei 950°C im Simon-Müller-Ofen langsam (8 Stunden) zu BaO zersetzt. Die später im Exsikkator abgekühlte weißbräunliche Masse wurde 8 Stunden in der Kugelmühle gemahlen. Alle Arbeitsvorgänge wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um den Zutritt von O_2 und CO_2 , also die Bildung von Peroxyd und Carbonat auszuschalten. Da trotzdem Spuren von Carbonat nachzuweisen waren, wurde das Glühen und Mahlen wiederholt. Die Aufbewahrung mußte sehr sorgfältig gehandhabt werden, denn schon die geringste Feuchtigkeit begünstigte die Hydroxidbildung.

1.3. Lanthanchlorid

Bei dem von der Firma Th. GOLDSCHMIDT A.G., Essen, zur Verfügung gestellten wasserhaltigen LaCl_3 wurden die äußeren Feuchtigkeitsspuren zunächst im Exsikkator über Phosphorpentoxid beseitigt. Die Verdrängung des Kristallwassers erfolgte mit Thionylchlorid, das zu diesem Zweck fraktioniert destilliert wurde, wobei das anfangs gelbliche SOCl_2 in farblosen Zustand überging. Das Lanthanchlorid wurde mit der entsprechenden Menge SOCl_2 am Rückflußkühler mit CaCl_2 -Rohr 30 Stunden lang erhitzt, das Thionylchlorid abdestilliert, das LaCl_3 mit Ammoniumchlorid vermischt und unter Stickstoffstrom längere Zeit auf 300°C erhitzt. Nachdem alles NH_4Cl abgeraucht war, lag das Lanthanchlorid wasserfrei vor. Die Reinheit wurde durch Chloridtitration nach VOLHARD geprüft.

1.4. Bleisulfat

Zur Darstellung von PbSO_4 wurde eine Lösung von 25 g Bleiacetat p.A. und 100ml H_2O erwärmt. In der Hitze gaben wir tropfenweise so lange 2 normale H_2SO_4 p.A. hinzu, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der Niederschlag von PbSO_4 wurde nach dem Abfiltrieren mehrmals mit warmem Wasser gewaschen und danach getrocknet.

1.5. Tertiäres Bleiphosphat

15 g Bleinitrat wurden in 1,5 l H_2O gelöst und 10 cm³ HNO_3 (D = 1,2) zugefügt. Danach erhitzten wir auf dem Wasserbad und fügten Tropfen für Tropfen 2 l einer Lösung von 8 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ pro Liter hinzu. Durch 4 Stunden langes Zusammensintern bei 500°C mit der stöchiometrischen Menge PbO bildete sich das tertiäre Phosphat (Lit. 35).

1.6. Bariumchlorid

1.7. Kaliumchlorid

1.8. Bleisulfid

1.9. Reaktionsgemische

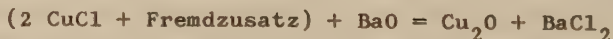
Als Dotierungsmittel wurden BaCl_2 p.A. und KCl p.A. von MERCK sowie PbS in der reinsten erhältlichen Form verwendet.

Die Dotierung von PbCl_2 mit den berechneten Mengen von 1 - 3 Mol % Fremdschmelze wurde in der Schmelze bei 520°C 1 Stunde lang vorgenommen (Schmpkt. PbCl_2 : 498°C). Das langsame Abkühlen des dauernd unter N_2 -Atmosphäre stehenden Simon-Müller-Ofens sollte einen Fehlorderungsgrad des Wirtsgitters bei möglichst niedriger Temperatur bewirken. Der erkaltete Schmelzkuchen wurde 10 Minuten in einer Achatschale, anschließend die für eine Reaktion abgewogene Menge in einem Vibrator 1/2 Stunde zerkleinert.

Auf diese Weise ergab die mikroskopische Bestimmung aller Präparate eine mittlere Korngröße von $\phi 5 \mu m$. Das reine $PbCl_2$ ohne Zusatz wurde der gleichen Behandlung unterworfen, damit die Gitteränderungen, welche durch das Schmelzen und Mahlen hervorgerufen wurden, vergleichbar sind. Das BaO wurde im stöchiometrischen Mengenverhältnis mit den $PbCl_2$ -Präparaten zunächst 3 Minuten durch Schütteln, dann 10 Minuten im Vibrator innig vermischt. Folgende Zusammenstellung zeigt die Reaktionsgemische, die durch den geschilderten Arbeitsprozeß hergestellt wurden und zur Untersuchung kamen.

$PbCl_2$ ohne Zusatz	+ BaO
$PbCl_2$ + 1 Mol % $BaCl_2$	+ BaO
$PbCl_2$ + 1 Mol % KCl	+ BaO
$PbCl_2$ + 2 Mol % KCl	+ BaO
$PbCl_2$ + 3 Mol % KCl	+ BaO
$PbCl_2$ + 1 Mol % $LaCl_3$	+ BaO
$PbCl_2$ + 2 Mol % $LaCl_3$	+ BaO
$PbCl_2$ + 3 Mol % $LaCl_3$	+ BaO
$PbCl_2$ + 2 Mol % PbS	+ BaO
$PbCl_2$ + 2 Mol % $PbSO_4$	+ BaO
$PbCl_2$ + 1 Mol % $Pb_3(PO_4)_2$	+ BaO

2. Die Ausgangsstoffe und Dotierungssubstanzen der Reaktion:



2.1. Kupfer(I)chlorid

Zur Darstellung wurde eine Lösung von 250 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ p.A. der Firma MERCK in 20%iger HCl mit 92,59 g Cu-Pulver auf dem Wasserband erwärmt und nach eingetretener

Entfärbung in 2 l kaltes, destilliertes Wasser eingegossen. Der dabei entstandene rein weiße Niederschlag wurde auf einem Saugfilter bei Lichtausschluß zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Beseitigung der letzten Flüssigkeitsspuren erfolgte 48 Stunden im Vakuum-Trockenofen bei 50°C. Das völlig trockene Pulver wurde in einem lichtundurchlässigen Exsikkator unter Argon aufbewahrt. Die vollkommene Reduktion der Cu^{++} -Ionen wurde mit KJ und Stärkelösung geprüft: $\text{Cu}^{++} + \text{KJ} = \text{CuJ} + \frac{1}{2} \text{J}_2$. Es trat keine Blaufärbung auf.

2.2. Bariumoxid

Darstellung von BaO siehe 1.2.

2.3. Silberchlorid

AgCl wurde aus verdünnter AgNO_3 -Lösung (10g AgNO_3 p.A. mit 200ml H_2O) mit verdünnter HCl in der Hitze langsam gefällt, mit absolutem Alkohol gewaschen und bei 130°C im Vakuum-Trockenofen getrocknet. Wegen der Lichtempfindlichkeit des Silberchlorids geschah die Herstellung und die Aufbewahrung im Dunkeln.

2.4. Zinkchlorid

Als Dotierungssubstanz stand uns das wasserfreie ZnCl_2 der Firma MERCK zur Verfügung.

2.5. Aluminiumchlorid

Das käuflich erworbene stark hygroskopische, wasserfreie AlCl_3 p.A. der Firma MERCK wurde in der Trockenbox gewogen, zerkleinert und umgefüllt.

2.6. Kupfer(I)sulfid

Cu_2S und Cu_3P wurde uns dankenswerterweise vom chemischen Nachbarinstitut zur Verfügung gestellt.

2.7. Kupferphosphid

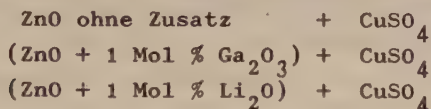
2.8. Reaktionsgemische

Zur Dotierung wurde ein Mehrfaches der zu einer Reaktion benötigten Menge an CuCl mit je 1 Mol % der Zusatzverbindungen unter N_2 -Atmosphäre im Simon-Müller-Ofen bei 440°C geschmolzen (Schmpkt. CuCl : 432°C). Nach 1 Stunde wurde die Schmelze im Ofen langsam abgekühlt und in der Trockenbox in einem Achatmörser 10 Minuten zerkleinert. Der Zerteilungsprozeß wurde in einem Vibrator 30 Minuten lang mit einer Substanzmenge von 1 g fortgesetzt, so daß die mikroskopische Bestimmung der Korngröße ein Mittel von $\varnothing 5\mu\text{m}$ ergab. Die Zeit von 30 Minuten wurde durch Vorversuche ermittelt. Zu den Pulvergemischen gaben wir die stöchiometrisch berechnete Menge BaO und mischten nochmals 20 Minuten im Vibrator. Auf diese Weise wurden folgende Reaktionsgemische hergestellt:

2 CuCl ohne Zusatz	+	BaO
2(CuCl + 1 Mol % AgCl)	+	BaO
2(CuCl + 1 Mol % ZnCl_2)	+	BaO
2(CuCl + 1 Mol % AlCl_3)	+	BaO
2(CuCl + 1 Mol % Cu_2S)	+	BaO
2(CuCl + 1 Mol % Cu_3P)	+	BaO

Aus Vergleichsgründen wurde das nichtdotierte CuCl der gleichen Behandlung unterworfen wie die Pulvergemische.

3. Darstellung der Reaktionsgemische:



Um zu vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen, arbeiteten wir nach dem gleichen Herstellungsverfahren für die oben angegebenen Reaktionsgemische wie in einer früher am hiesigen Institut durchgeführten Arbeit (Lit. 36).

Als Ausgangssubstanzen verwendeten wir die käuflichen Präparate ZnO p.A. von MERCK, Li_2CO_3 reinst, DAB 6 von MERCK und Ga_2O_3 von MERCK.

Wasserfreies Kupfersulfat wurde durch Entwässern von $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ p.A. der Firma MERCK bei 350°C gewonnen.

Zunächst wurden die genannten Substanzen in einem Vibrator zerkleinert. Durch Zerreiben in einer Achat- schale und anschließendes Schütteln wurde je 1 Mol ZnO mit je 1 Mol % Ga_2O_3 bzw. 1 Mol % Li_2CO_3 gründlich vermengt und in der Kugelmühle 2 Stunden gemahlen. Ebenso verfahren wir mit ZnO ohne Zusatz. Der darauf folgende Sinterprozeß bei 850°C wurde auf Grund der Erfahrungen von RAU für die beiden Oxidgemische zeitlich verschiedenen vorgenommen. Um die starke Volumenabnahme des Gemisches $\text{ZnO} + 1 \text{ Mol } \% \text{ Li}_2\text{CO}_3$ mit den anderen Präparaten $\text{ZnO} + 1 \text{ Mol } \% \text{ Ga}_2\text{O}_3$ und ZnO ohne Zusatz auszugleichen, glühten wir ersteres 2 Stunden und letzteres 7 Stunden.

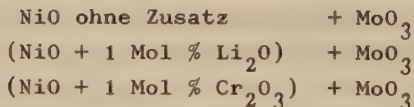
Die annähernd gleichen Ionenradien der Kationen $\text{Zn}^{++} = 0,83 \text{ \AA}$, $\text{Ga}^{+++} = 0,63 \text{ \AA}$ und $\text{Li}^+ = 0,78 \text{ \AA}$ lassen nach WAGNER (Lit. 37) den quantitativen Einbau der Fremdsubstanzen in das Wirtsgitter ZnO wahrscheinlich erscheinen.

Natürlich wären auch hier die Zustandsdiagramme der

einzelnen Mischphasen wünschenswert, jedoch kam es uns vor allem auf den Vergleich unserer Ergebnisse mit denen früher durchgeführter Arbeiten an, so daß die Menge der einzubauenden Dotierungssubstanzen vorgegeben war.

Nach dem Abkühlen wurden die zusammengebackenen Präparate aus dem Simon-Müller-Ofen herausgenommen und in einer Achatreibschale fein pulverisiert. Danach wurden je 1 g so lange im Vibrator zerkleinert (ca. 30 Minuten), bis die mikroskopische Bestimmung der Korngrößen einen Durchschnittswert von $\varnothing 5 \mu m$ ergab. Zuletzt vermischten wir im Vibrator die stöchiometrische Menge der Reaktionskomponente $CuSO_4$ mit den einzelnen Oxidgemischen bzw. Zinkoxid ohne Zusatz und bewahrten die Präparate bis zu den DTA-Untersuchungen in einem Exsikkator auf.

4. Darstellung der Reaktionsgemische:



Wie bei den vorhergehenden präparativen Herstellungsverfahren richteten wir uns nach früher an unserem Institut durchgeführten Arbeiten, in diesem Fall nach den Angaben in der Dissertation von RAU (Lit. 38).

Zur Darstellung der oben genannten Reaktionsgemische verwendeten wir $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, reinst kobaltfrei, von MERCK, Li_2CO_3 reinst, DAB 6 von MERCK und $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ reinst von MERCK. Diese Substanzen lösten wir in wenig Wasser auf, filtrierten ab und gaben die Lösungen von 2 Mol % $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (das ergibt nach dem Glühen 1 Mol % Cr_2O_3) und 1 Mol % Li_2CO_3 (das ergibt nach dem Glühen 1 Mol % Li_2O) jeweils zu

1 Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Anschließend wurden die Lösungsgemische und die reine $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bis zur Trocknung eingedampft und der Rückstand im Vibrator 30 Minuten pulverisiert. Durch diesen Arbeitsprozeß war eine homogene Verteilung der Zusatzsubstanzen im Nickelnitrat gewährleistet. Das Zersetzen der vorliegenden Pulverpräparate zu den oben angegebenen Oxidgemischen und der Einbau der Fremdionen in das NiO-Gitter erfolgte im Simon-Müller-Ofen bei 850°C , in dem wir die Proben 6 Stunden bei dieser Temperatur glühten. Für die Dotierung waren die annähernd gleichen Ionenradien der Kationen Voraussetzung: $\text{Ni}^{++} = 0,78 \text{ \AA}$, $\text{Li}^+ = 0,78 \text{ \AA}$ und $\text{Cr}^{+++} = 0,65 \text{ \AA}$. Daß ein Einbau stattfand, konnte man schon qualitativ auf Grund der unterschiedlichen Färbung der NiO-Präparate sehen. So war das reine Nickeloxid hellgrün gefärbt, dagegen wies das chromhaltige Präparat eine braungrüne und das lithiumhaltige eine schwarze Färbung auf, was auch mit den Angaben von RAU übereinstimmt.

Nach dem Glühen und Abkühlen wurde der zusammengebackene Sinterkuchen in der Achatreibschale zerkleinert, dann 6 Stunden in der Kugelmühle gemahlen und später jeweils 1 g im Vibrator pulverisiert, bis alle Präparate eine durchschnittliche Korngröße von $\varnothing 5 \mu\text{m}$ aufwiesen.

Als Reaktionskomponente verwendeten wir Molybdänoxid in Form des käuflichen MoO_3 p.A. von RIEDEL de HÄEN. Es wurde den Nickeloxidpräparaten im stöchiometrischen Mengenverhältnis zugesetzt und abermals erst durch Schüttern, dann durch vierstündiges Mahlen in der Kugelmühle gründlich vermischt. Die für die DTA-Untersuchungen fertigen Substanzen bewahrten wir im Exsikkator auf.

VII. DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN

Vorversuche haben gezeigt, daß bei zeitlich unterschiedlicher Lagerung, von der Herstellung des Reaktionsgemisches bis zur Reaktion, keine Reproduzierbarkeit der DTA-Messungen zu erwarten war. Vor allem veränderte sich das BaO durch starke Hydroxidbildung innerhalb weniger Tage trotz sorgfältigster Aufbewahrungsmaßnahmen. Vergleichbare Untersuchungen zwischen den verschieden dotierten Reaktionsgemischen waren daher nur möglich, wenn das Mischen und Mahlen der einzelnen Präparate mit der jeweiligen Reaktionskomponente kurz vor der Reaktion erfolgte. Das Reaktionsgemisch wurde schnell in den Probenbehälter gefüllt, dessen Leergewicht bekannt war. Im verschlossenen Zustand konnte das Gewicht der Probe bequem mit einer hochempfindlichen Analysenwaage bestimmt werden. Mit wenigen Handgriffen war der Meßkopf innerhalb kurzer Zeit reaktionsbereit und wurde in den DTA-Ofen vorsichtig eingeführt und gasdicht verschraubt. Zunächst wurde der Reaktionsraum evakuiert und mit nachgereinigtem Stickstoff gefüllt. Nachdem die Einstellungen am Steuergerät überprüft waren, begannen wir mit dem Aufheizen des Ofens. Für die bequeme Auswertung der DTA-Kurven (Blatt 1-24) mußte die Fläche der Photoregistrierblätter gut ausgenutzt werden; daher schalteten wir das Registriergerät erst ca. 100-200°C vor dem zu erwartenden Reaktionsauschlag an. Dann geschah die Eichung der absoluten Temperatur in der schon auf Seite 43 geschilderten Weise. Nach Beendigung der Reaktion mit den undotierten Präparaten ließen wir den Ofen abkühlen und heizten, ohne etwas zu ändern, das Reaktionsprodukt zur Ermittlung des ungefähren Verlaufs der Nulllinie noch einmal auf. Bei diesem Vorgang wurde für die Reaktionen mit PbCl_2 und CuCl die Eichung für die kalorimetrische Bestimmung der Reaktionswärme vorgenommen (siehe Blatt

1 und 12). Die Eichpeaks bei den Reaktionen mit den Oxiden wurden auf Blatt 19 und Blatt 22 weggelassen, da eine Bestimmung der Reaktionswärme aus später noch zu besprechenden Gründen nicht möglich war.

Für die kinetischen Untersuchungen war es wünschenswert, mit möglichst kleinen Aufheizgeschwindigkeiten zu arbeiten, um nicht zu weit aus dem thermischen Gleichgewicht herauszukommen. Diesem Bestreben war jedoch wegen der kleiner werdenden DTA-Effekte und damit nicht mehr auswertbaren DTA-Kurven eine Grenze gesetzt. Die Versuchsreihen wurden mit folgenden Aufheizgeschwindigkeiten durchgeführt:

Bildteil

mit PbCl_2	:	$2^\circ\text{C}/\text{Minute}$	(Blatt 1 bis 11)
mit CuCl	:	$2^\circ\text{C}/\text{Minute}$	(Blatt 12 bis 18)
mit ZnO	:	$5^\circ\text{C}/\text{Minute}$	(Blatt 19 bis 21)
mit NiO	:	$5^\circ\text{C}/\text{Minute}$	(Blatt 22 bis 24)

VIII. VERSUCHSERGEBNISSE

Blatt 1 bis 24 im Bildteil zeigen die Thermogramme der zur Untersuchung gelangten Reaktionen. Eine genaue Bestimmung der Einsatz- bzw. Reaktionstemperatur ist in den meisten Fällen sehr fehlerhaft, da das Abheben der ΔT -Kurven zögernd erfolgt. Eine Änderung der zu einem geringen aber unbestimmten Grad willkürlich gezogenen Nulllinie um 1 mm nach oben oder unten würde z.B. bei einigen Reaktionen der PbCl_2 -Versuchsreihe eine Temperaturdifferenz von mehr als 15° herbeiführen.

Die verschiedene Lage der Kurven innerhalb einer Versuchsreihe wurde durch die unterschiedliche Dotierung verursacht. Dafür gibt es zwei Erklärungen:

1. Es findet am Anfang der Reaktion eine Oberflächenreaktion statt, die zu einer molekularen Schicht des Reaktionsprodukts führt. Nach JANDER (Lit. 39) ist der weitere Ablauf der Reaktion durch Diffusionsvorgänge in Hohlräumen und an inneren Oberflächen, den SMEKAL'schen "Lockerstellen", zu deuten, nachdem sich zuvor die molekulare Schicht des Reaktionsprodukts und die angrenzenden Schichten der Ausgangsstoffe aus dem geordneten Gitterverband gelöst und sich ungeordnet verteilt haben. Der Grad der Auflockerung wird durch die Dotierung beeinflusst, wofür es keine scharfe Gesetzmäßigkeit gibt.
2. Die Fremdzusätze bewirken eine Änderung der Konzentration der Leerstellen (bei PbCl_2 und NiO) bzw. der Ionen auf Zwischengitterplätzen (bei CuCl und ZnO). Diese Fehlordnungsstellen bilden aktivierte Zentren im Gitter, deren potentielle Energie größer ist als die der Ionen auf normalen Gitterplätzen. Daher ist zur Überwindung des Energiesattels beim Platzwechsel von einer Gleichgewichtslage zur anderen für ein fehlgeordnetes Ion (bei Leerstellen sind die nächsten Nachbarn infolge Polarisationswirkung fehlgeordnet) weniger Energie notwendig als für ein normales Gitterion. Messungen der Diffusion D oder der Leitfähigkeit σ , die bekanntlich einer Temperaturfunktion

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{q_D}{RT} \right) \quad \text{bzw.} \quad \sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{q_\sigma}{RT} \right)$$

gehorschen, ergaben allgemein für die Ablösearbeit q_D bzw. q_σ um ungefähr eine Zehnerpotenz geringere Werte als der Gitterenergie entspricht.

Die Diffusion ergibt sich durch das Produkt aus Konzentration und Beweglichkeit der fehlgeordneten Ionen. Die Beweglichkeit hängt proportional mit der Platzwechselgeschwindigkeit zusammen.

Die Platzwechselgeschwindigkeit v , mit der die aktivierten Teilchen den Energiesattel in Richtung des Konzentrationsgefälles überqueren, ist zwar durch

$$v = \sqrt{\frac{kT}{2m}} \quad (m = \text{Masse der diffundierenden Teilchen})$$

von der Temperatur abhängig, aber in erster Näherung von der Konzentration der wanderungsfähigen Partikel unabhängig, so daß sie in kleinen Temperaturbereichen als konstant angenommen werden darf. Es bestimmt also nur die Fehlstellenkonzentration das Ausmaß der Gitterdiffusion.

Beim Reaktionsablauf pulverförmiger Systeme ist die physikalische Bedeutung der kinetischen Gesetzmäßigkeit besonders sorgfältig zu prüfen, da eine Beeinflussung nicht nur von den Fehlordnungserscheinungen herrührt, sondern auch von der unterschiedlichen Größe der Körner und der Änderung ihrer Oberflächen während der Reaktion. So reagieren z.B. die Körner unter 5 μ bei Reaktionsbeginn rascher und tragen zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei. Die Bestimmung der Temperatur des beobachtbaren Reaktionsbeginns als quantitatives Maß für die vorherrschende Fehlstellenkonzentration erweist sich deshalb als unvorteilhaft. Außerdem besteht kein quantitativer Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit, so daß die Höhe der Reaktionstemperatur nur als qualitatives Maß für die Fehlordnungskonzentration verwendet werden darf.

Für alle Diffusionsarten gilt das gleiche Temperatursgesetz. Jedoch ist die Arbeit, die erforderlich ist, um 1 Grammion aus seiner ortsfesten Lage in den Zustand der Bewegung überzuführen, für Oberflächendiffusion q_0 , Korngrenzendiffusion q_K und Volumendiffusion q_V verschieden. Es gilt:

$$q_0 < q_K < q_V \quad (\text{Lit. 40})$$

Mit Hilfe der Gleichung (23) könnte die Aktivierungsenergie aus den DTA-Kurven berechnet werden, wie eine erfolgreiche Untersuchung der CdCO_3 -Zersetzung (Lit. 28) bewiesen hat. Allerdings handelt es sich in der vorliegenden Arbeit um andere Reaktionstypen, und es konnten auf Grund unzureichender thermodynamischer Voraussetzungen, wie gleich gezeigt wird, keine brauchbaren Ergebnisse erzielt werden.

1. Die Pulverreaktion von PbCl_2 mit BaO

a) Bestimmung der Reaktionsenthalpie

Die Reaktionsenthalpie ΔH der Reaktion $\text{PbCl}_2 + \text{BaO} = \text{PbO} + \text{BaCl}_2$ ergibt sich unter den Normalbedingungen $p = 1 \text{ atm}$ und $T = 25^\circ\text{C}$ aus der Differenz der Summen der Normalenthalpien von Reaktionsprodukten und Ausgangssubstanzen. Die Richtung der Reaktion wird durch die Größe der freien Enthalpie bestimmt. Weil ausschließlich feste Phasen auftreten, ändert sich das Entropieglied in der GIBBS-HELMHOLTZ'schen Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ nur wenig, so daß bei der exothermen Reaktion auch eine exergone Reaktion zu erwarten ist. Aus den tabellierten Angaben (Lit. 41, 42) ergeben sich für die Reaktionsenthalpien, die Entropien und die spezifischen Wärmen folgende Werte:

$$\begin{array}{rcll} \text{PbCl}_2 & + & \text{BaO} & = \text{PbO} + \text{BaCl}_2 \\ \Delta H_{298} & = & 85,5 + 126,1 - 52,4 - 205,3 = - 46,1 & \text{kcal/Mol} \\ \Delta S_{298} & = & -32,6 - 16,8 + 16,9 + 30,0 = - 2,5 & \text{Cl} \\ \Delta C_{p,298} & = & -18,6 - 11,3 + 10,9 + 18,0 = - 1 & \text{Cl} \end{array}$$

Für die freie Enthalpie folgt demnach:

$$\Delta G_{298} = - 46,1 - 298 (-0,001 \cdot 2,5) = - 45,35 \text{ kcal/Mol}$$

Nach der zweiten ULICH'schen Näherung berechnet sich auch für die Temperatur $T = 320^{\circ}\text{C}$ eine negative freie Reaktionsenthalpie.

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\text{oder} \quad \Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} - a \cdot T \cdot f(T)$$

mit $f(T) = \ln \left(\frac{T}{298} \right) + \frac{298}{T} - 1 = 0,190$ für die Temperatur $T = 593^{\circ}\text{K}$

$$a = \Delta C_{p,298} = -1 \text{ Cl}$$

$$\text{also } \Delta G_{593} = -46,1 + 0,75 - (-1 \cdot 0,001 \cdot 593 \cdot 0,190)$$

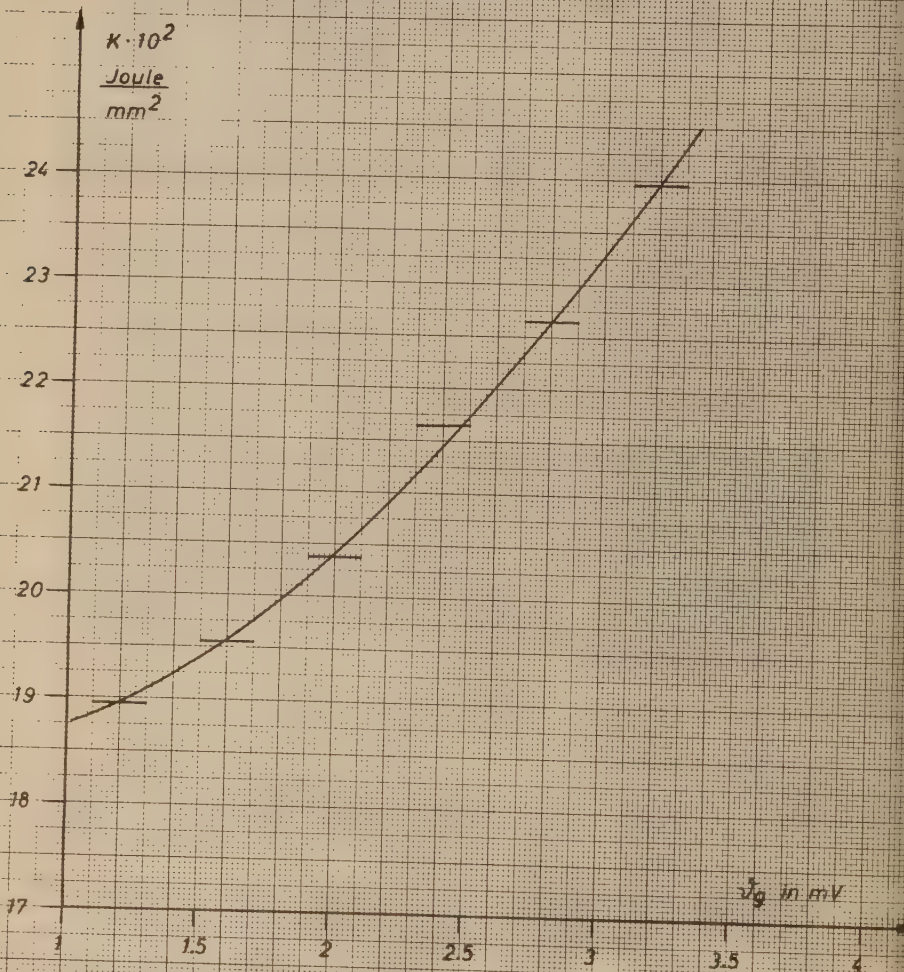
$$\Delta G_{593} = -45,24 \text{ kcal/Mol.}$$

Um diese Berechnungen experimentell zu prüfen, betrachten wir das DTA-Thermogramm Blatt 1. Es zeigt neben den Eichpeaks E_1 bis E_6 das Verhalten der Reaktion beim Erhitzen. Die Bestimmung der Reaktionswärme geschieht über die Eichkurve der Abb. 14, die sich durch Extrapolation der aus den Eichpeakflächen gewonnenen K-Werte ergibt (siehe Tabelle IX).

T A B E L L E IX

Eich-Nr.	$\frac{g}{mV}$	i mA	U Volt	t Sek	$I_k \cdot t$ Joule	A mm ²	k	$\frac{K}{mm^2}$ Joule
E_1	1,1 bis 1,3	91,1	2,280	480	119,44	647	1,026	0,1894
E_2	1,5 bis 1,7	90,2	2,264	480	117,43	619	1,031	0,1956

Abb. 14



Eichkurve

Fortsetzung der Tabelle IX

Eich-Nr.	$\frac{g}{mV}$	i mA	U Volt	t Sek	$L_k \cdot t$ Joule	A mm^2	k	K $\frac{Joule}{mm^2}$
E ₃	1,9 bis 2,1	91,2	2,290	480	120,10	610	1,035	0,2038
E ₄	2,3 bis 2,5	92,0	2,302	480	121,78	585	1,040	0,2165
E ₅	2,7 bis 2,9	92,8	2,300	480	122,74	566	1,044	0,2264
E ₆	3,1 bis 3,3	92,9	2,298	480	122,76	537	1,048	0,2396

Die Eich-Nr. in der ersten Spalte gibt den betreffenden Eichpeak auf Blatt 1 in der Reihenfolge von niederen zu höheren Temperaturen an. Die Einschaltzeit t (5. Spalte) der Eichheizung erstreckt sich über ein größeres Temperaturintervall, das in der zweiten Spalte angeführt ist. Aus dem an den Instrumenten abgelesenen Strom i und der Spannung U sowie der Einschaltzeit t und dem Leistungskorrekturfaktor $f = 1,198$ berechnet sich die durch die Eichheizung entwickelte Wärme $L_k \cdot t$. Die 7. Spalte zeigt das Flächenmittel A des jeweiligen Eichpeaks. Aus der Korrekturfunktion der Abb. 13 wurde der Wert k entnommen, wobei wir als Bestimmungsgröße die mittlere Temperatur des entsprechenden Temperaturintervalls heranzogen. Die nach den Gleichungen 27 und 28 berechneten K-Werte zeigt die letzte Spalte.

Für die Versuchsdurchführung wurde ein stöchiometrisches Gemisch von 2,0328 g $PbCl_2 + BaO$ der DTA unterworfen. Als Schutzgas diente nachgereinigter Stickstoff.

Die Einwaage brachte für die Reaktionswärme ein Gesamtflächenmittel von $A = 1816 \text{ mm}^2$. Der für die Temperatur von 320°C ($593,16^\circ\text{K}$) (das ist die Temperatur bei einem Umsetzungsgrad von $\alpha = 50 \%$) resultierende K-Wert beträgt nach Abb. 14 $K_{593} = 0,2167 \text{ Joule/mm}^2$. (Tabelle VI gibt die Beziehung zwischen mV und $^\circ\text{C}$ an). Nach Gleichung

$$\Delta H = \frac{K(\vartheta) \cdot A}{n_0} \quad (n_0 = \frac{\text{Einwaage}}{\text{Molekulargewicht}})$$

(Molekulargewicht von $\text{PbCl}_2 + \text{BaO}$: 431,5)

berechnet sich die Reaktionswärme zu

$$\Delta H_{593} = - 19,95 \text{ kcal/Mol} \pm 3\%$$

Die Zuverlässigkeit des Endergebnisses wurde auf Grund der Fehlerbetrachtung in einer früheren Arbeit (Lit. 28) abgeschätzt. Unter Nichtberücksichtigung des willkürlichen Ausplanimetrierens der Fläche unter dem Ausschlag der ΔT -Kurve (denn die Abgrenzung des DTA-Peaks durch die Nulllinie kann auf verschiedene Weise geschehen), ergab sich nach der Fehlerfortpflanzung ein mittlerer relativer Fehler der Enthalpie zu

$$\frac{\Delta(\Delta H(\vartheta))}{H(\vartheta)} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta K + \Delta K(\vartheta)}{K}\right)^2 + (1\%)^2} \text{ in } \%$$

Dabei wurde ein temperaturunabhängiger $\left(\frac{\Delta K}{K}\right)$ und temperaturabhängiger $\left(\frac{\Delta K(\vartheta)}{K}\right)$ mittlerer relativer Fehler des K-Wertes berücksichtigt. Aus der Fehlerabschätzung der einzelnen Meßgrößen wie Strom, Spannung, Zeit und Fläche wurde der temperaturunabhängige Fehler zu $\frac{\Delta K}{K} = \pm 1,2\%$ berechnet. Bei tiefen Temperaturen unter 500°C ergab sich im Durchschnitt ein mittlerer (absoluter) Fehler von $\Delta K(\vartheta) \approx \pm 0,4 \cdot 10^{-2} \text{ Joule/mm}^2$ und für hohe Temperaturen von $\Delta K(\vartheta) \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ Joule/mm}^2$.

Zwei weitere Versuchsdurchführungen bei verschiedenen Einwaagen ergaben nahezu die gleichen Werte wie das obige Ergebnis der Reaktionsenthalpie. Ein Vergleich mit dem aus den Normalenthalpien berechneten Wert zeigt, daß die Reaktionswärme der DTA-Messung um über die Hälfte zu niedrig liegt. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme der einzelnen Reaktionspartner ist gering, was man qualitativ aus der DTA-Kurve entnehmen kann (nur geringe parallele Versetzung der Nulllinie zwischen Reaktionsbeginn und Reaktionsende), so daß auf Grund des KIRCHHOFF'schen Satzes kein wesentlicher Unterschied zwischen der Normalenthalpie und der Enthalpie bei 320°C besteht. Offensichtlich findet bei dieser Pulverreaktion unter den gegebenen Versuchsbedingungen kein vollständiger Umsatz statt. Die Bestätigung dieser für die weitere kinetische Betrachtung so bedeutungsvollen Annahme wurde durch folgenden Versuch erbracht.

Das Reaktionsprodukt wurde eine halbe Stunde im Vibrator zerkleinert und vermischt. Eine nochmalige DTA-Messung ergab den erwarteten kleineren Effekt im gleichen Temperaturintervall wie beim Hauptversuch. Man könnte nun glauben, auf diese Weise bei weiteren Wiederholungen die gesamte Reaktionswärme zu ermitteln. Jedoch ist der Widerstand des Reaktionsprodukts ab einer gewissen Schichtdicke zwischen den übrigbleibenden Partikeln der Ausgangssubstanz so groß, daß keine Diffusion mehr auftritt, was eine nochmalige DTA-Messung bestätigte.

Der unvollständige Reaktionsumsatz läßt sich außerdem durch eine Nebenreaktion bei 344°C , also am Ende der Hauptreaktion nachweisen. Wie gesonderte DTA-Untersuchungen ergeben haben, handelt es sich hier um die Reaktion zwischen einer Verbindung der Ausgangssubstanz BaO und einer Verbindung des Reaktionsprodukts BaCl_2 , wobei wahrscheinlich ein Bariumoxychlorid gebildet wird. Allerdings

ergaben DTA-Messungen mit CaO und CaCl_2 keinen Hinweis auf eine analoge Reaktion.

Bisher ist das Reaktionsvermögen des Bleichlorids mit Bariumoxid unter dem Gesichtspunkt behandelt worden, daß auf Grund des hohen negativen Werts der freien Enthalpie von $-45,24$ kcal/Mol bei Pulverreaktionen ein vollständiger Umsatz eintritt. Dies konnte nun eindeutig widerlegt werden. Damit ist der Totalverlauf der Reaktion unter den gegebenen Bedingungen nicht mehr quantitativ erfaßbar, und wir müssen uns auf qualitative Aussagen beschränken.

Wie die nächste Tabelle zeigt, wurden für die Reaktionen mit Fremdzusätzen höhere Werte der Reaktionsenthalpie gefunden.

T A B E L L E X

Reaktion	Temp.bei $\alpha = 50\%$ mV	K-Wert <u>Joule</u> mm ²	Einwaage g	Fläche A mm ²	Enthalpie ΔH kcal/Mol
ohne Zusatz	2,50	0,2167	2,033	1816	19,95
+ 1Mol% BaCl_2	2,25	0,2095	1,603	1716	23,4
+ 1Mol% KCl	2,46	0,2160	1,604	1704	23,6
+ 2Mol% KCl	2,42	0,2150	1,603	1823	25,2
+ 3Mol% KCl	2,53	0,2180	1,601	1793	25,2
+ 1Mol% LaCl_3	2,40	0,2145	1,604	1731	23,9
+ 2Mol% LaCl_3	2,40	0,2145	1,603	1858	25,6
+ 3Mol% LaCl_3	2,30	0,2115	1,603	1800	24,5
+ 2Mol% PbS	2,38	0,2140	1,604	1726	23,8
+ 2Mol% PbSO	2,34	0,2125	1,604	1612	22,0
+ 1Mol% $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	2,18	0,2085	1,602	1642	22,1

Der K-Wert wurde aus Abb. 14 bei der Temperatur entnommen, bei der sich nach den Abb. 15, 16 und 17 ein Umsetzungsgrad von $= 50\%$ ergab.

Ob diese Erscheinungen auf eine Erhöhung des aktiven Zustands im Sinne der Fehlordnungstheorie zurückzuführen sind, oder ob eine Änderung des Reaktionsmechanismus oder der Korngrößen während der Reaktion aufgetreten ist, kann allein auf Grund dieser thermodynamischen Ergebnisse nicht entschieden werden. Eine erklärbare Gesetzmäßigkeit, wie sie zum Beispiel auf Grund der Ergebnisse in Tabelle I angenommen wurde, läßt sich nicht erkennen. Eine bessere Vergleichsmöglichkeit zur Verschiebung der Reaktionstemperatur in Abhängigkeit von der Dotierung bietet die Darstellung des Umsetzungsgrades α als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Fremdzusätzen.

b) Temperaturverlauf des Umsetzungsgrades α in
Abhängigkeit von der Dotierung

Der Verlauf des Umsetzungsgrades α , das ist das Verhältnis der Gesamt-DTA-Fläche zu der Teilfläche bei einer bestimmten Temperatur, zeigt am übersichtlichsten die reaktionsbeschleunigende Wirkung der Fremdzusätze im PbCl_2 (Abb. 15, 16 und 17). Es wurde nur das Temperaturintervall betrachtet, in dem deutliche Abweichungen auftraten. Insbesondere wollen wir die prozentual abreagierten Mengen bei der Temperatur herausstellen, die von EHRENSTORFER als Reaktionstemperatur bei 272°C gefunden wurde.

Abb. 15

Temperaturverlauf des Umsetzungsgrades α der PbCl_2 - Reaktion in Abhängigkeit des KCl - Gehalts

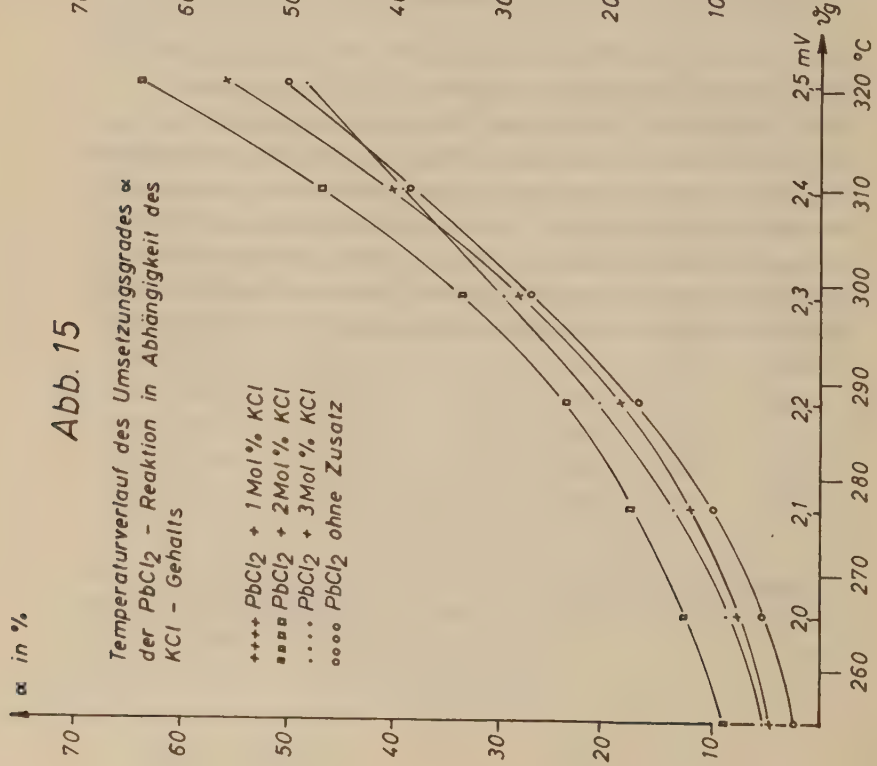


Abb. 16

Temperaturverlauf des Umsetzungsgrades α der PbCl_2 - Reaktion in Abhängigkeit des LaCl_3 - Gehalts

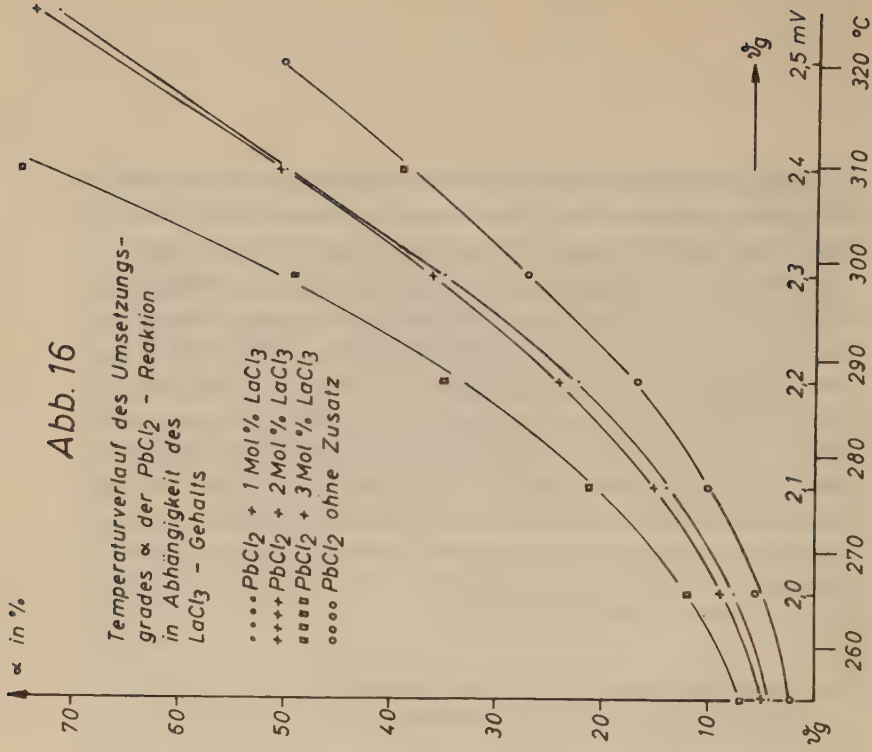


Abb. 17

Temperaturverlauf des
Umsetzungsgrades α
der PbCl_2 - Reaktion

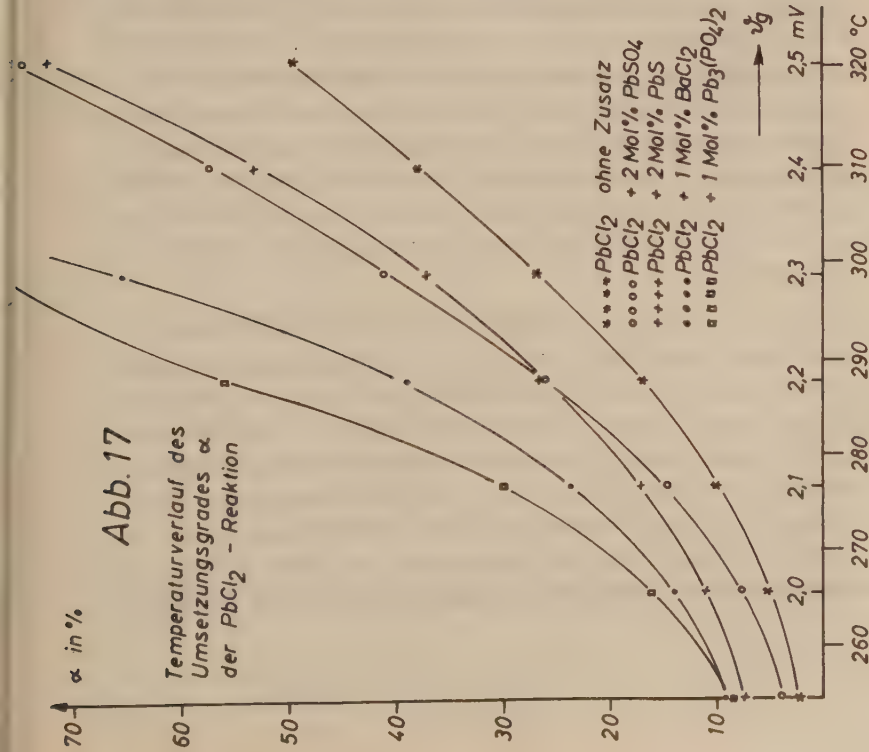
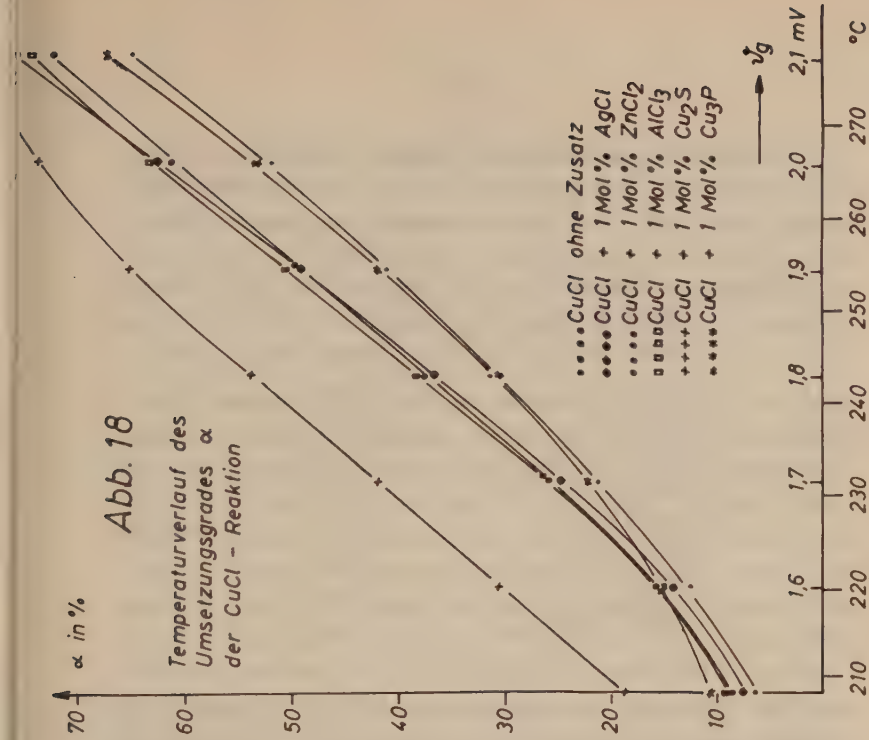


Abb. 18

Temperaturverlauf des
Umsetzungsgrades α
der CuCl - Reaktion



T A B E L L E XI

	α bei 272°C in %
PbCl ₂ ohne Zusatz	7,5
+ 1Mol% BaCl ₂	19,0
+ 1Mol% KCl	10,0
+ 2Mol% KCl	15,0
+ 3Mol% KCl	11,0
+ 1Mol% LaCl ₃	11,0
+ 2Mol% LaCl ₃	12,0
+ 3Mol% LaCl ₃	17,0
+ 2Mol% PbS	14,5
+ 2Mol% PbSO ₄	11,5
+ 1Mol% Pb ₃ (PO ₄) ₂	23,5

Nach der Fehlordnungstheorie dürften keine großen Unterschiede des Umsetzungsgrades α zwischen der Reaktion mit der reinen PbCl₂-Phase und der PbCl₂-BaCl₂-Phase auftreten, ebenso wie das bei den Mischkristallen PbCl₂-PbS und PbCl₂-PbSO₄ gefordert wird. Die zum Teil sehr erheblichen Abweichungen der α -Werte lassen vermuten, daß entweder die Fremdionen nicht vollständig in das Wirtsgitter eingebaut wurden, oder Auflockerungseffekte (siehe Seite 63) die Fehlstellenwanderung meßbar überdeckten (Abb. 17).

Wie man aus Abb. 15 erkennt, wird der Umsetzungsgrad durch den Zusatz von 1 Mol % KCl im beobachteten Temperaturbereich erhöht. Verständlich ist auch die weitere Zunahme von α durch Zusatz von 2 Mol % KCl, da bekanntlich (siehe Seite 13) die Konzentration der gegenüber den Bleiionen leerstellen Pb[□] beweglicheren Chlorionen-leerstellen Cl[□] vergrößert wird. Wider Erwarten ist die Lage der α -Kurve für die Dotierung von 3 Mol % KCl. Die Reaktion wurde im Vergleich zum 2%igen Zusatz gehemmt.

Diese Erscheinung könnte mit einer Art elektrostatischer Assoziation von $K\bullet'(Pb)$ - und $Cl\Box'$ Störstellen erklärbar sein, die zusammen nicht mehr die Beweglichkeit haben wie die voneinander unabhängigen Störzentren. Die Deutung der Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen bei SJMKOVICH (Lit. 44) und EULITZ (Lit. 11) führten allgemein zur Annahme von Assoziaten.

Der Temperaturverlauf des Umsetzungsgrades α in Abhängigkeit des $LaCl_3$ -Gehalts (Abb. 16) steht im Widerspruch zur Fehlordnungstheorie. Im Gegensatz zu den Ergebnissen müßte bei Erhöhung der $LaCl_3$ -Zusätze im $PbCl_2$ eine Abnahme des α -Wertes im Vergleich zur reinen Phase erfolgen. Unser experimenteller Befund kann qualitativ unter anderem (Lit. 10) durch die Entstehung erheblicher Wechselwirkungskräfte im Sinne der DEBYE-HÜCKEL'schen Theorie gedeutet werden, da die Dielektrizitätskonstante des "Lösungsmittels" $PbCl_2$ relativ niedrig zu den mit einer Überschußladung behafteten Fremdionen auf Pb^{++} -Gitterplätzen ($La\bullet'(Pb)$) liegt.

Durch den zweifachen Ladungsüberschuß im Gitter beim Ersetzen der Gitteranionen durch Phosphationen werden in erheblichem Maß Chlorionenleerstellen erzeugt. Dies ist auch der Grund für die relativ hohe Lage der α -Kurve in Abb. 17.

2. Die Pulverreaktion von $CuCl$ mit BaO

a) Bestimmung der Reaktionsenthalpie

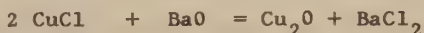
Wie vorher beim $PbCl_2$ handelt es sich um eine Reaktion vom Typ doppelter Umsetzung im festen Zustand.



Wir können uns mit den Berechnungen kurzfassen, da diese

völlig analog zur Versuchsreihe im vorigen Kapitel durchgeführt werden und auch ähnliche Verhältnisse zeigen.

Die Reaktionsenthalpie als Summe der Normalenthalpien der Ausgangs- und Endstoffe bei Normaldruck ($p = 1 \text{ atm}$) und Zimmertemperatur (25°C) ergibt:



$$\Delta H_{298} = 2 \cdot 32,1 + 126,1 - 41,0 - 205,3 = - 56,0 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S_{298} = -2 \cdot 20,8 - 16,8 + 24,1 + 30,0 = - 4,3 \text{ Cl},$$

die Entropie berechnet aus den Normalentropien.

Die freie Energie ergibt sich zu:

$$\Delta G_{298} = - 56,0 - 298 (- 0,001 \cdot 2,5);$$

$$\Delta G_{298} = - 54,7 \text{ kcal/Mol}$$

Auch bei höheren Temperaturen bleibt wegen des kleinen Entropiegliedes die freie Enthalpie negativ, und es wird kein Gleichgewichtszustand erreicht.

Zur experimentellen Ermittlung der Reaktionsenthalpie aus dem DTA-Thermogramm Blatt 12 war die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit des K-Wertes im Reaktionsgebiet notwendig (Tabelle XII und Abb.19). Wie aus der folgenden Rechnung ersichtlich, befindet sich die aus der DTA bestimmte Reaktionsenthalpie $\Delta H_{536} = - 30,47 \text{ kcal/Mol}$ in keiner befriedigenden Übereinstimmung mit derjenigen, die aus den Normalenthalpien der einzelnen Reaktionspartner zu $\Delta H_{298} = - 56,0 \text{ kcal/Mol}$ berechnet wurde. Ein nochmaliger DTA-Effekt mit dem gemahlene Reaktionsprodukt bewies, daß das Pulvergemisch nicht 100%ig durchreagiert.

T A B E L L E X I I I

Eich-Nr.	$\varnothing$ g mV	i mA	U Volt	t Sek	$L_k \cdot t$ Joule	A mm ²	k	K Joule/mm ²
E1	0,8 bis 1,0	80,1	2,059	480	94,839	555	1,024	0,1750
E2	1,2 bis 1,4	80,0	2,060	480	94,767	546	1,028	0,1784
E3	1,6 bis 1,8	79,9	2,062	480	94,740	530	1,032	0,1845
E4	2,0 bis 2,2	79,8	2,065	480	94,759	517	1,037	0,1901
E5	2,4 bis 2,6	79,7	2,070	480	94,870	497	1,042	0,1989

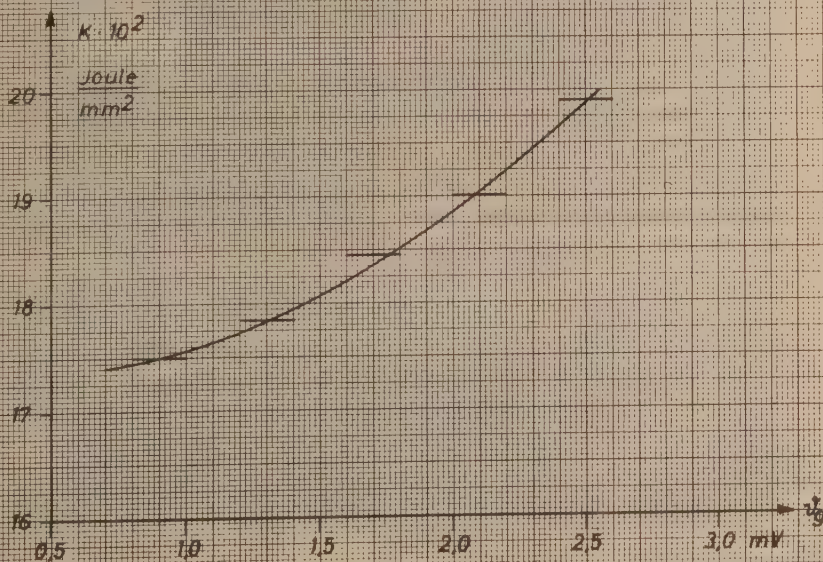


Abb 19 Eichkurve

Bei der Temperatur $\vartheta_g = 1,98 \text{ mV}$ (263°C) des Umsetzungsgrades $\alpha = 50\%$ (Abb. 18) erhält man einen K-Wert von $0,1875 \text{ Joule/mm}^2$ (Abb. 19).

Die mittlere Gesamtfläche aus 3 DTA-Thermogrammen betrug: $A = 3098 \text{ mm}^2$.

Die Einwaage betrug im Mittel: $1,60 \text{ g}$.

Für das Molekulargewicht von $2 \text{ CuCl} + \text{BaO}$ berechnet sich ein Wert von $351,36$.

Aus diesen Daten berechnet sich nach Gleichung (13) die Reaktionsenthalpie zu:

$$\Delta H_{536} = - 30,47 \text{ kcal/Mol} \pm 3 \%$$

b) Temperaturverlauf des Umsetzungsgrades α in
Abhängigkeit von der Dotierung

Es darf angenommen werden, daß die chemische Reaktion des CuCl ebenso wie nach Überführungsmessungen von TUBANDT die elektrolytische Leitfähigkeit ausschließlich durch die Wanderung der Cu^+ -Ionen hervorgerufen wird. Falls die Fehlordnungstheorie für das Reaktionsvermögen des CuCl mit BaO Gültigkeit besitzt, müßte durch die jeweils verschiedenen Zusätze zum CuCl eine spezifische unterschiedliche Lage der α -Kurven festzustellen sein. Die Reaktionen des mit AgCl , ZnCl_2 und AlCl_3 dotierten CuCl zeigen alle einen nahezu gleichen Temperaturverlauf des Umsetzungsgrades (siehe Abb. 18).

Die reaktionsbeschleunigende Wirkung der $\text{CuCl} - \text{AgCl}$ - Mischphase gegenüber der reinen CuCl - Phase kann, wie auch EHRENSTORFER erklärt hat (Lit. 3 und 17), durch die Erhöhung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit infolge Vergrößerung der Platzwechselenergie und Vergrößerung der inneren Beweglichkeit gedeutet werden. Die Ag^+ -Ionen mit einem Radius von $1,13 \text{ \AA}$ sind größer als die Cu^+ - Ionen,

deren Radius $0,96 \text{ \AA}$ beträgt; sie üben daher im Gitter eine bindungslockernde Keilwirkung auf die anliegenden Netzebenen aus.

Obwohl die Radien der Zn^{++} - Ionen ($0,83 \text{ \AA}$) und Al^{+++} - Ionen ($0,57 \text{ \AA}$) kleiner sind als der Radius der Cu^+ - Ionen, stellten wir im Gegensatz zu EHRENSTORFER einen Auflockerungseffekt fest, der die Wirkung der Änderung der Fehlstellenkonzentration völlig überdeckt. Es wurden durch die Dotierung von ZnCl_2 1% und durch das höherwertige AlCl_3 2% Cu^+ - Ionenleerstellen im CuCl -Gitter erzeugt. Die geringe Beweglichkeit dieser Fehlstellen reicht nicht aus, ihren Konzentrationsunterschied an Hand einer unterschiedlichen Lage der Umsetzungskurven in Abb. 18 meßbar zu verfolgen.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Reaktion mit Cu_2S dotiertem CuCl . Der Einbau von Sulfidionen bewirkt die Bildung von Cu^+ - Ionen auf Zwischengitterplätzen (Cu^0). Deren größere Beweglichkeit gegenüber den Cu^+ hat eine höhere Lage der α -Kurve zur Folge. Das bedeutet, daß zur Überwindung des Energiesattels die wanderungsfähigen Teilchen im Zwischengittermechanismus weniger Energie benötigen als die Teilchen im Leerstellenmechanismus. Hieraus ersieht man die Bedeutung, die der experimentellen Bestimmung der Aktivierungsenergie zukommt. Wie bei den Reaktionen mit PbCl_2 waren leider bei unseren Versuchsbedingungen die thermodynamischen Voraussetzungen dafür nicht erfüllt.

Im größten Bereich des in Abb. 18 betrachteten Temperaturgebiets zeigt der Umsetzungsgrad α der Reaktion der heterotypen Mischphase $\text{CuCl} - \text{Cu}_3\text{P}$ gegenüber der reinen CuCl - Phase nur einen unwesentlichen Unterschied. Ein Zeichen, wie auch von EHRENSTORFER vermutet und direkt beobachtet wurde, daß durch die Verschiedenheit der Ionenradien kein Einbau des Phosphidions in das CuCl - Gitter

erfolgte. Nach einer Regel von GRIMM ist die Mischbarkeit von Stoffpaaren bei gewöhnlicher Temperatur nur dann möglich, wenn die Differenzen der Größe der Elementarzellen nicht mehr als 6% betragen. Aus der Summe der Radien von Kation und Anion berechnet sich für Cu_3P ein Gitterabstand von 3,08 Å und für CuCl von 2,77 Å. Das ergibt eine Differenz von 0,31 Å, also mehr als 6%.

3. Die Pulverreaktion $\text{ZnO} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{CuO}$

Wie eingangs erwähnt (Seite 18-20), haben die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen anderer Autoren die theoretisch vorausgesagte Fehlordnung in nichtstöchiometrisch zusammengesetzten Ionenkristallen - in diesem Fall Zinkoxid - bestätigt. Besonders geeignet waren dafür die Untersuchungen mit reinem ZnO und den Mischoxiden wie $\text{ZnO-Li}_2\text{O}$ und $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$. Uns interessierte, ob sich das Reaktionsvermögen im Sinne der Fehlordnungstheorie umgekehrt verhält wie das Leitvermögen.

Die Thermogramme der DTA-Untersuchung der Reaktion $\text{ZnO} + \text{CuSO}_4$ sowie $\text{ZnO} + 1 \text{ Mol } \% \text{ Li}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$ und $\text{ZnO} + 1 \text{ Mol } \% \text{ Ga}_2\text{O}_3 + \text{CuSO}_4$ sind auf Blatt 19-21 (Bildteil) dargestellt.

Bei diesen mit sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten ablaufenden Vorgängen mußte die Aufheizgeschwindigkeit von $5^\circ/\text{Minute}$ relativ hoch gewählt werden, damit überhaupt ein DTA-Effekt sichtbar wurde. Eine Bestimmung der Reaktionsenthalpie ist nicht sinnvoll, da bei 750°C die Sublimation von CuSO_4 einsetzt, wie eine gesonderte DTA-Messung zeigte, und die Reaktion mit ZnO noch nicht beendet ist, wie man an dem Wiederanstieg der DTA-Kurve nach dem endothermen Sublimationsvorgang deutlich erkennen kann. Aus diesem Grund und der großen Willkür beim

Auffinden einer Nulllinie (die DTA des Reaktionsprodukts zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme; siehe Blatt 19) ist auch die Kenntnis des Umsetzungsgrades α in Abhängigkeit von der Temperatur der dotierten und undotierten Reaktionen hinfällig, da die Lage der Umsatzkurven zu falschen Deutungen Anlaß gibt. Die Untersuchung des Reaktionsvermögens mußte daher auf das Gebiet des sichtbaren Reaktionsbeginns beschränkt werden, wobei aus der DTA-Kurve nicht abgelesen werden kann, ob dieses die Gitterdiffusion oder das Gebiet der Phasengrenzreaktionen umfaßt. Trotz der erwähnten Vorbehalte scheint ein qualitativer Hinweis auf das Verhalten der Aktivität durch Vergleich der Einsatztemperaturen angebracht.

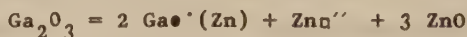
	Temp. mV	Temp. °C
ZnO ohne Zusatz	4,3	508,3
ZnO + 1Mol% Li ₂ O	4,0	477,9
Zn/ + 1Mol% Ga ₂ O ₃	4,3	508,3

Als Einsatztemperatur definieren wir willkürlich den auf Blatt 19 bis 21 besonders gekennzeichneten merkbaren Anstieg der ΔT -Kurve.

Der niedrige Temperaturwert des Li-haltigen Zinkoxids weist auf die Zunahme der Konzentration fehlgeordneter Zinkionen auf Zwischengitterplätzen ($\text{Zn}^{o''}$) hin. Damit wird der häufig gemachte Befund bestätigt, daß beim ZnO eine Aktivierung der Reaktion mit einer Desaktivierung der elektronischen Leitfähigkeit verbunden ist. Die umgekehrten Verhältnisse mußten bei Zusatz von Ga₂O₃ zu ZnO eintreten. Durch den Einbau der dreiwertigen Kationen werden Zinkionen von Zwischengitterplätzen verdrängt, da die Elektroneutralität des Gitters gewahrt bleiben muß.

Dies hätte eine höhere Einsatztemperatur als bei der Reaktion ohne Zusatz zur Folge. Die Gleichheit der beiden Temperaturen ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß der bisher oft beobachtete reaktionsbeschleunigende Auflockerungseffekt durch die Fremdionen mit dem reaktionshemmenden Fehlordnungseffekt ausgeglichen wird. Ebenso wie bei der Leitfähigkeit (Lit. 21) muß man außerdem beim Reaktionsvermögen den herrschenden Sauerstoffdruck berücksichtigen. Die Leitfähigkeit von Zinkoxid wächst mit abnehmendem Sauerstoffdruck. Da die DTA-Untersuchungen in Stickstoffatmosphäre vorgenommen wurden, war von dieser Seite her auch eine reaktionshemmende Wirkung zu erwarten.

Das Auftreten von $\text{Zn}^{\square\prime\prime}$ -Störstellen gemäß der Umsetzungsgleichung



wird in der Literatur (Lit. 1) verneint, da das ZnO-Sauerstoffgleichgewicht:



wegen der gemischten Bindungsart der Zn-Ionen des Gitters weit nach links verschoben ist.

4. Die Pulverreaktion $\text{NiO} + \text{MoO}_3 = \text{NiMoO}_4$

Aus den Thermogrammen (Blatt 22 bis 24 im Anhang) der Reaktionen NiO ohne Zusatz + MoO_3 , $\text{NiO} + 1 \text{ Mol } \% \text{Li}_2\text{O} + \text{MoO}_3$ und $\text{NiO} + 1 \text{ Mol } \% \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ ist erkennbar, daß hier im Gegensatz zu den vorhergehenden Versuchsreihen deutliche Abweichungen infolge Dotierung auftraten. Diese Kurven sind vollkommen reproduzierbar, wie mehrere Messungen bestätigten.

Es können keine quantitativen, thermodynamischen und kinetischen Aussagen gemacht werden, da verschiedene Nebeneffekte die Gesamtreaktion stören. So beeinflusst zum Beispiel die bei 740°C beginnende Sublimation von MoO_3 die Reaktion. Eine nochmalige DTA-Messung am Reaktionsprodukt NiMoO_4 bei unveränderten Versuchsbedingungen zeigt eine endotherme Reaktion, deren Beginn in erheblichem Maß von der Dotierung abhängt:

	Temp. mV	Temp. $^{\circ}\text{C}$
NiMoO_4 ohne Zusatz	5,9	665,5
NiMoO_4 + 1Mol% Li_2O	5,5	626,9
NiMoO_4 + 1Mol% Cr_2O_3	6,3	703,7

In dieses Temperaturgebiet einer wahrscheinlichen Kristallumwandlung des NiMoO_4 fällt auch die zu untersuchende Hauptreaktion. Die Annahme einer reversiblen Modifikationsänderung wurde durch einen anschließend an den Hauptversuch durchgeführten Abkühlungsprozeß bestätigt, indem auf dem Thermogramm ein exothermer DTA-Effekt im gleichen Temperaturintervall auftrat.

Wie bei der Versuchsreihe mit Zinkoxid sind auch für die Untersuchungen am Nickeloxid nur qualitative Aussagen für den sichtbaren Reaktionsbeginn möglich, zumal die Phasenumwandlung des undotierten NiMoO_4 relativ nahe an den Temperaturbereich der beginnenden Reaktion fällt. Folgender Überblick gibt die gegenseitige Lage der Einsatztemperaturen.

	Temp. mV	Temp. °C
NiO ohne Zusatz	4,7	548,3
NiO + 1Mol% Li_2O	3,1	384,6
NiO + 1Mol% Cr_2O_3	4,7	548,3

Nach diesen Temperaturangaben besitzt das Li_2O -NiO-Mischoxid eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als das chromhaltige- und reine Nickeloxidpräparat. Danach mußte im Widerspruch zur Fehlordnungstheorie gefolgert werden, daß der Lithiumeinbau im Nickeloxidgitter einen größeren Fehlordnungsgrad bewirkt.

Ähnliche Ergebnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten für die gleichen Mischoxide wurden auch durch Aufnahme der Remissionsspektren gefunden. Die daraus bestimmten vergleichenden Werte der Aktivierungsenergien (Tabelle IV) können auf Grund der DTA-Untersuchungen nicht mehr ohne weiteres hingenommen werden, da die Phasenumwandlung des sich bildenden Reaktionsprodukts NiMoO_4 die Extinktionskurven verändern könnte, was bei der Auswertung über die ARKHENIUS'sche Gleichung nicht berücksichtigt wurde.

IX. DISKUSSION DES REAKTIONSVERLAUFS UND FOLGERUNGEN AUS DEN ERGEBNISSEN

Der Temperaturbereich, in dem sich die Gesamtreaktion des Bleichlorids mit Bariumoxid vollzieht, ist aus dem Thermogramm (Blatt 1) erkennbar an dem langsamen Anstieg der DTA-Kurve bei ca. 230°C , einem Maximum bei 325°C und der Annäherung an die Nulllinie bei ca. 400°C . Eine Deutung des Kurvenverlaufs durch Aufteilung nach einzelnen Reaktionsprozessen wie Kontaktreaktion, Keimbildung, Keimwachstum und Beginn der Gitterdiffusion ist nicht sinnvoll, da diese Teilschritte zeitlich ineinander verlaufen und nicht streng getrennt werden können. Der einzige Weg, der zu sicheren Aussagen geführt hätte, wäre die Beeinflussung der Selbstdiffusion im Gitter der Ausgangsprodukte gewesen. Dieser Vorgang wird zeitbestimmend, wenn die Ionenwanderung im festen Körper langsam gegen Keimbildung und Phasengrenzreaktion verläuft. Die systematische Veränderung der Selbstdiffusion in der PbCl_2 -Phase hätte unter normalen Bedingungen eine gesetzmäßige Verschiebung des Temperaturverlaufs des Umsetzungsgrades zur Folge. Wegen des relativ kleinen Wertes der Reaktionsenthalpie, die in dieser Arbeit für die Reaktion PbCl_2 mit BaO experimentell gefunden wurde, liegt die Vermutung nahe, daß eine Ionenwanderung durch das Reaktionsprodukt nur in geringem Ausmaß stattfindet. Damit wird die Gitterdiffusion von vorher ablaufenden Vorgängen zu stark beeinflusst, und die meßbare Reaktionsgeschwindigkeit rührt in der Hauptsache von Phasengrenzreaktionen und dem Mechanismus der Pulverreaktion her. Zwar haben wir in Übereinstimmung mit den in diesem Zusammenhang bisher durchgeführten Untersuchungen auch eine reaktionsbeschleunigende Wirkung durch Fremdzusätze gefunden, jedoch weisen unsere Dotierungsergebnisse, wie man sie aus dem Verlauf und der Lage des Umsetzungsgrades qualitativ abschätzen kann, in

vielen Fällen keine Gesetzmäßigkeit auf. Auffällig ist die starke Abweichung der mit BaCl_2 dotierten PbCl_2 -Reaktion, obwohl gerade hier nach den auf Seite 12 gemachten Aussagen nur eine geringfügige Erhöhung der Aktivität auftreten dürfte. Interessant ist die Tatsache, daß bei Zugabe sowohl von Anionen als auch von Kationen immer eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der reinen Phase beobachtet wurde. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen ist also für die Reaktionsgeschwindigkeit weder die Diffusionsgeschwindigkeit der Cl-Ionen in der Schicht des Reaktionsprodukts PbO und BaCl_2 noch der Antransport von Ionen über Leerstellen zur Reaktionszone maßgebend, sondern vermutlich Vorgänge wie Keimbildung und Kristallwachstum oder die Umsetzungsgeschwindigkeit an einer der Phasengrenzen (vergl. Lit. 35).

Die DTA-Kurven der Reaktionen des CuCl sowie der Mischphasen mit BaO weisen im Gegensatz zu den mit PbCl_2 durchgeführten Messungen kein ausgeprägtes Maximum auf. Beginnend bei 170°C steigt die Kurve bis ca. 230°C , von da ab beobachtet man einen nahezu horizontalen Verlauf, was mit der einsetzenden Gitterdiffusion in Zusammenhang gebracht werden kann. Der Abfall der Kurve bei ca. 300°C bis zur Nulllinie bei ca. 360°C zeigt das Ende der Reaktion an. Der gemessene Gesamtumsatz von ca. 55%, der sich aus der experimentell und theoretisch bestimmten Reaktionsenthalpie berechnet, liegt höher als der der PbCl_2 -Reaktion, für den sich nur 43% ergeben. Diese Daten deuten auf eine vergleichsweise stärkere Ionenwanderung durch das Reaktionsprodukt Cu_2O und BaCl_2 hin. Die Dotierungsergebnisse konnten im vorhergehenden Kapitel nur annähernd mit der Fehlordnungstheorie interpretiert werden, da sicher auch hier die beim Bleichlorid besprochenen Mechanismen vorherrschen.

Aus den Leitfähigkeitsmessungen an Zinkoxid und Nickeloxid (Lit. 1, 31, 26, 25) lassen sich keine Aussagen über den Reaktionsmechanismus gewinnen, da diese Verbindungen überwiegend Elektronen- bzw. Defektelektrodenleiter sind. Die Ergebnisse der DTA-Untersuchungen über die beiden Oxide reichen für eine eindeutige Erörterung des Reaktionsgeschehens nicht aus, zumal eine quantitative Auswertung nicht möglich war. Anfangs kommt es bei den Reaktionen $\text{ZnO} + \text{CuSO}_4$ und $\text{NiO} + \text{MoO}_3$ zu einer Bedeckung der Oberfläche der Ausgangsstoffe mit dem Reaktionsprodukt. Es ist daher fraglich, ob die Reaktionen unterhalb 500°C bzw. 600°C von der eigentlichen Fehlordnung im ZnO- bzw. NiO-Gitter beeinflusst werden.

Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb 650°C sind bei den vorliegenden Versuchsbedingungen für das Nickeloxid belanglos, da bei dieser Temperatur die Phasenumwandlung des Reaktionsprodukts NiMoO_4 beginnt.

X. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die Fehlordnung an definiert verschieden dotierten Bleichlorid-, Kupfer(I)-chlorid, Zinkoxid- und Nickeloxidpräparaten durch Beobachtung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit einem geeigneten Reaktionspartner untersucht, wobei der Umsatz mit Hilfe einer Differential-Thermo-Analysen-Apparatur verfolgt wurde.

Zunächst betrachteten wir aus dem umfangreichen Literaturmaterial auf diesem Gebiet einige für unsere Untersuchungen wertvollen Ergebnisse, um nach Abschluß der Messungen eine Vergleichsmöglichkeit zu haben.

Zur quantitativen Darstellung thermodynamischer und kinetischer Größen wie Reaktionsenthalpie, Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsenthalpie und Reaktionsordnung wurde die bei der Festkörperreaktion erhaltene DTA-Kurve einer geeigneten theoretischen Analyse unterworfen.

Für die DTA-Apparatur ergaben sich neue Kriterien, die beim Bau des Meßkopfs besonders berücksichtigt werden mußten. So konnte zum Beispiel der Temperaturgradient in axialer und horizontaler Richtung weitestgehend ausgeschaltet werden. Die Probenbehälter waren derart angeordnet, daß die Substanzen einer genauen Wägung zugänglich waren.

Besondere Sorgfalt wurde der präparativen Arbeit gewidmet, so daß der hohe Reinheitsgrad der Substanzen die Reproduzierbarkeit der Messungen gewährleisten konnte.

Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie bei den Reaktionen mit PbCl_2 und CuCl ergab wertvolle Hinweise auf das Ausmaß des Umsatzes. So erhielten wir für die Pulverreaktion $\text{PbCl}_2 + \text{BaO} = \text{PbO} + \text{BaCl}_2$ bei den gegebenen Versuchsbedingungen einen Wert von $\Delta H = -19,95 \text{ kcal/Mol} \pm 3 \%$ bei $T = 593^\circ\text{K}$ und für die Pulverreaktion $2 \text{ CuCl} + \text{BaO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{BaCl}_2$ einen Wert von $\Delta H = -30,47 \text{ kcal/Mol} \pm 3\%$ bei $T=536^\circ\text{K}$.

Diese relativ niedrigen Werte deuteten auf einen unvollständigen Umsatz hin, was im Anschluß an die Enthalpiemessungen durch eine geeignet vorbereitete DTA-Untersuchung direkt beobachtet werden konnte.

Die Messung der Reaktionsenthalpie für die Reaktionen mit ZnO und NiO wurde nicht durchgeführt, da sich verschiedene Nebenreaktionen störend auf die zu untersuchende Hauptreaktion auswirkten.

Das Vorhaben, die Kinetik der Festkörperreaktionen quantitativ zu erfassen, scheiterte an den unzureichenden thermodynamischen Voraussetzungen. Der unvollständige Umsatz deutete darauf hin, daß die Wanderung der beweglichen Teilchen durch das Reaktionsprodukt nur zu einem geringen Ausmaß erfolgt oder doch mit der Selbstdiffusion in den Ausgangsphasen nicht immer verknüpft ist. So war es nicht verwunderlich, daß bei der Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Dotierung, die wir durch Aufzeichnung des Temperaturverlaufs des Umsetzungsgrades abschätzten, in vielen Fällen keine spezifische Änderung erkennbar war.

Die Gesetzmäßigkeit der definierten Einstellung der Fehlstellenkonzentration, wie sie andere Autoren durch Versuche im elektrischen Feld nachgewiesen haben, wurde infolge der schwach ausgeprägten Gitterdiffusion in etwa der Hälfte der Fälle durch Phasengrenzreaktionen und dem komplizierten Mechanismus der eigentlichen Pulverreaktion überdeckt. Eine Detailaufklärung dieser Vorgänge war bei den gegebenen Versuchsbedingungen ausgeschlossen. Hier muß nach anderen Methoden gesucht werden.

Es wäre zu wünschen, daß zunächst der eigentliche Mechanismus der Pulverreaktion allgemein erforscht wird. Dafür sind an unserem Institut neue Arbeiten in Vorbereitung. Eine Möglichkeit bieten Reihenuntersuchungen in Abhängigkeit von der Korngröße und dem Packungszustand bei Pulverpresslingen. Auch hierfür kann die nach unserer Methode halbquantitativ arbeitende DTA-Apparatur wertvolle Hilfe leisten.

Literaturverzeichnis

- 1) K. Hauffe, "Reaktionen in und an festen Stoffen", Springer, 1955, 259
- 2) C. Wagner, Z. anorg. allgem. Chem., 236 (1938) 320
- 3) G.-M. Schwab, M. Kohler-Rau u. S. Ehrenstorfer, Fourth Int. Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, 1961, S. 392
- 4) W. Jander, Z. anorg. allg. Chem., 163 (1927) 1
- 5) B. Sorin u. R.T. Ellickson, J. chem. Phys. 9 (1941) 742
- 6) R.E. Carter, J. chem. Phys. 34 (1961) 2010
- 7) A.M. Ginstling, B.J. Brounshtein, J. chem. Phys., 35 (1961) 1137
- 8) W. Komatsu, Fifth Int. Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, 1965, 182
- 9) C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, Z. anorg. Chem., 197 (1931) 225
- 10) S. Ehrenstorfer, Dissertation, Univ. München 1959
- 11) G. Eulitz, Dissertation, Univ. München 1965
- 12) W. Schottky, Z. phys. Chem., (B), 29 (1935) 335
- 13) W. Hückel, "Anorganische Strukturchemie", F. Enke Vlg., Stuttgart, 1948, 704
- 14) R. Roy, Fifth Int. Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam 1965
- 15) J. Frankel u. W. Jost, Z. f. Physik, 35 (1926) 652
- 16) C. Tubandt u. Bandouin, Handbuch der Experimentalphysik, Akad. Verlagsges.
- 17) S. Ehrenstorfer, Diplomarbeit, Univ. München 1957
- 18) J.A. Hedvall u. J. Heuberger, Z. anorg. u. allg. Chem., 122 (1922) 181; 128 (1923) 1; 140 (1924) 243
- 19) C. Wagner, E. Koch, Z. phys. Chem., (B), 38 (1938) 295
- 20) C. Wagner, Z. phys. Chem., (B), 22 (1933) 181
- 21) C. Wagner, H.H. v. Baumbach, Z. phys. Chem., 22(1933)199
- 22) G.-M. Schwab, M. Rau, Z. phys. Chem., (N.F.), 9 (1956) 127
- 23) C. Wagner, H.H.v. Baumbach, Z. phys. Chem., (B), 24 (1934) 59

- 24) H.J. Engel, K. Hauffe, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem., 57 (1953) 762
- 25) K. Hauffe, Ann. Physik, (6), 8 (1950) 201
- 26) E.J.W. Verwey, P.W. Haayman, F.C. Romeyn, Chem. Weekblad, 44 (1948) 705
- 27) C.E. Birchenall, Z. Elektrochem. 63 (1959) 780
- 28) H. Leis, Diplomarbeit, Univ. München 1966
- 29) E.S. Freeman, B. Carroll, J. phys. Chem., 62 (1958) 394
- 30) W. Schilling, Diplomarbeit, Univ. München 1958
- 31) F.E. Wittig, G. Kemeny, Chemie Ing. Technik 32 (1960) 658
- 32) Landolt-Börnstein, Kalorische Zustandsgrößen, 4. Teil, 6. Auflage 1961
- 33) F.D. Rossini, D.D. Wagman, W.H. Evans, S. Levine u. J. Jaffe, Natl. Bur. Standards Circ., 500 1952
- 34) F.R. Bichowsky, F.D. Rossini, "The Thermochemistry of the chemical substances", New York 1936, Nachdruck 1951
- 35) Chemisches Zentralblatt 1905 I, S. 187
- 36) M. Rau, Diplomarbeit, Univ. München 1956
- 37) C. Wagner, J. Chem. Phys., 18 (1950) 62
- 38) M. Rau, Dissertation, Univ. München 1957
- 39) W. Jander, Z. angew. Chem., 43 (1930) 398; 49 (1936) 879
- 40) K. Hauffe, siehe (1) S. 351, 352
- 41) H. Staude, Physikal. chem. Taschenbuch, Leipzig 1949 Bd. II
- 42) Landolt-Börnstein, siehe (32)
- 43) M. Volmer, "Kinetik der Phasenbildung", Dresden 1939
- 44) G. Simkovich, J. Phys. Chem. Solids, 24 (1963) 213
- 45) G. Eulitz, Diplomarbeit, Univ. München 1962

Bildteil

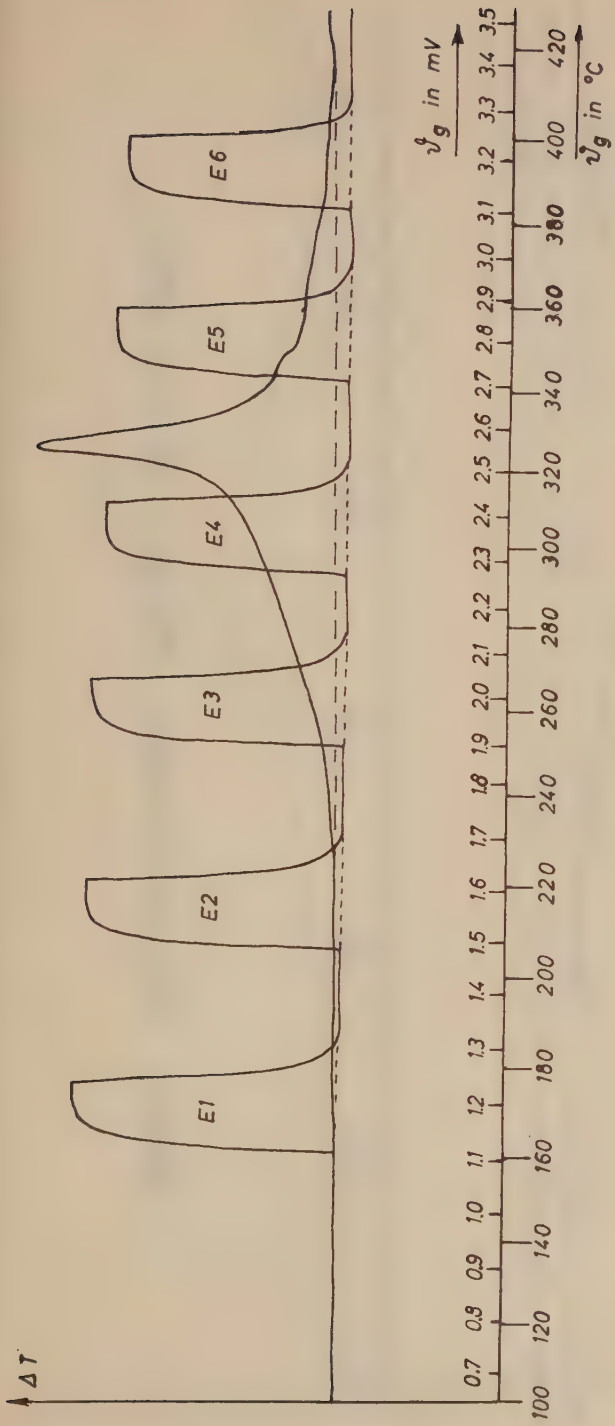
DTA-Thermogramme der Reaktionen:

Blatt 1 bis 11: $(\text{PbCl}_2 + x\% \text{ Fremdzusatz}) + \text{BaO}$

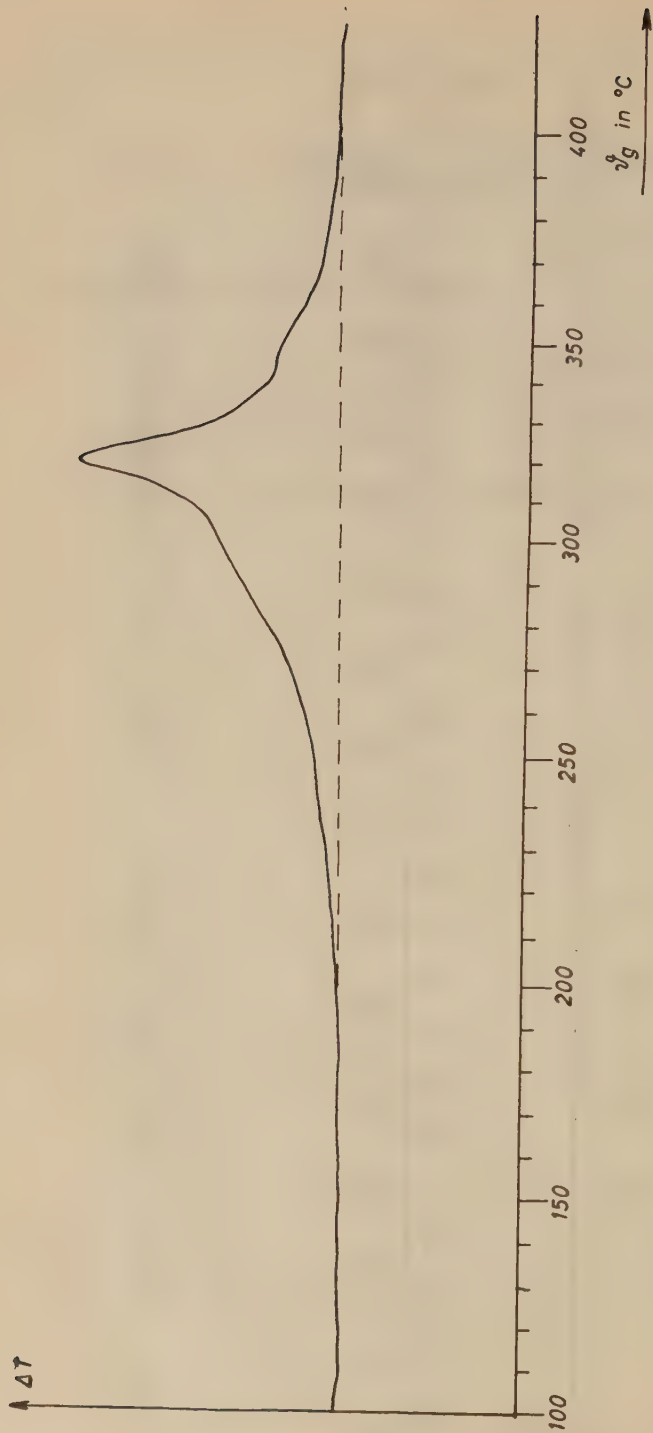
Blatt 12 bis 18: $2(\text{CuCl} + x\% \text{ Fremdzusatz}) + \text{BaO}$

Blatt 19 bis 21: $(\text{ZnO} + x\% \text{ Fremdzusatz}) + \text{CuSo}_4$

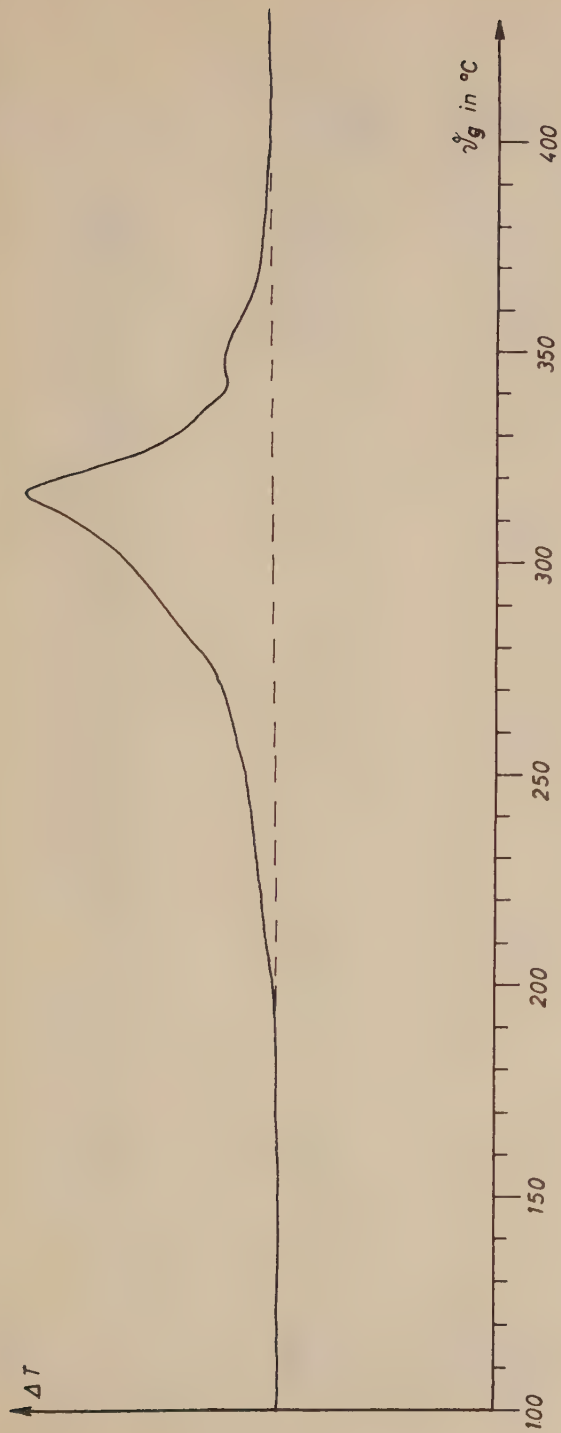
Blatt 22 bis 24: $(\text{NiO} + x\% \text{ Fremdzusatz}) + \text{MoO}_3$



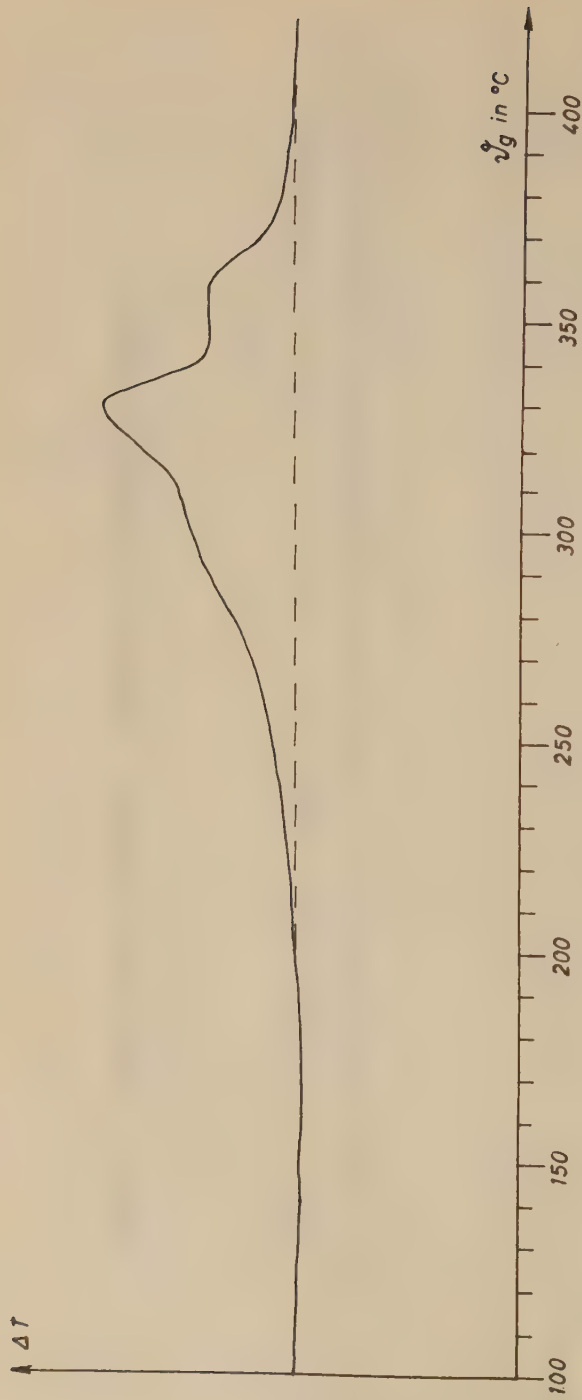
Blatt 1 DTA der Reaktion $(\text{PbCl}_2 + 0\% \text{ Fremdzusatz}) + \text{BaO}$



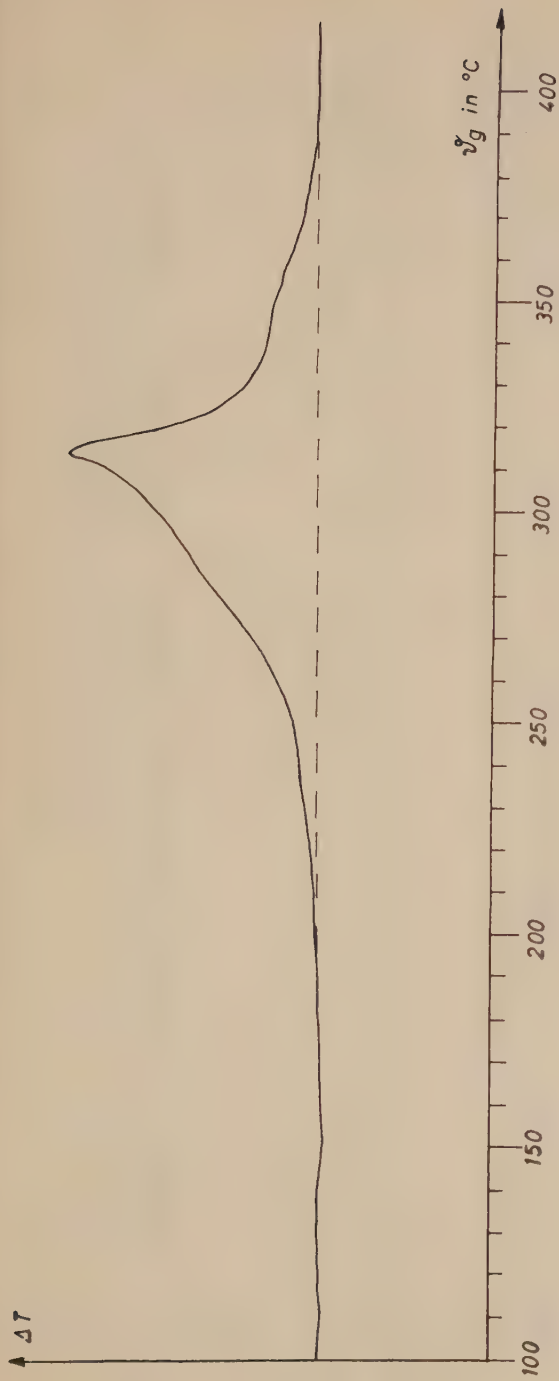
Blatt 2 DTA der Reaktion $(\text{PbCl}_2 + 1\% \text{KCl}) + \text{BaO}$



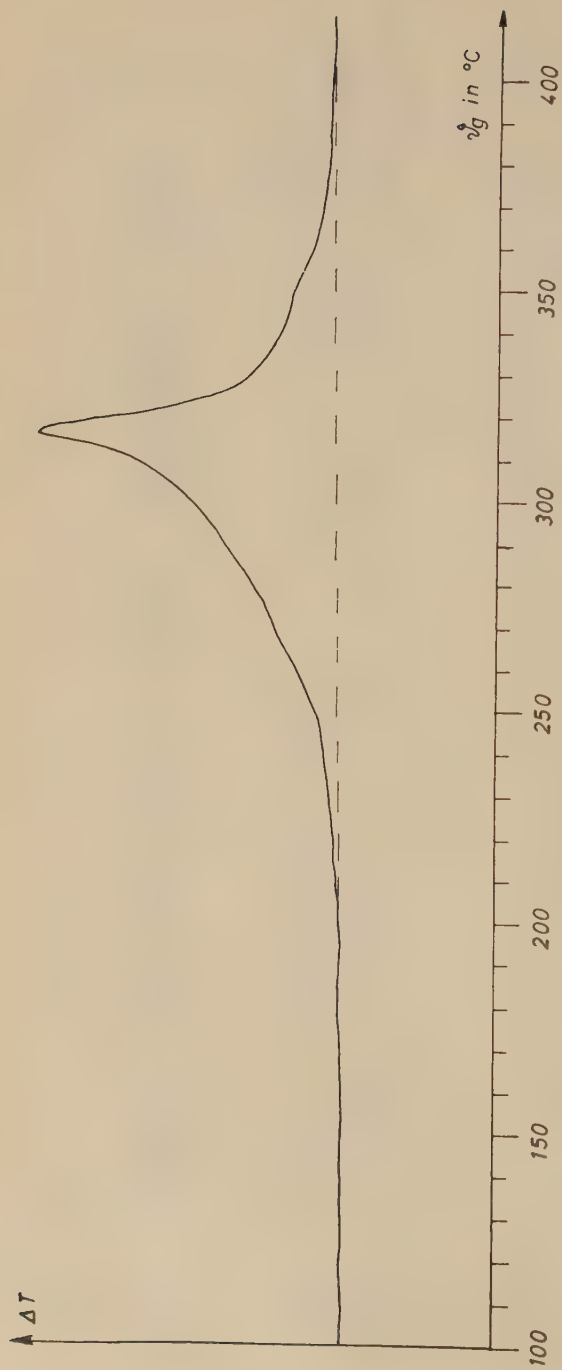
Blatt 3 DTA der Reaktion $(\text{PbCl}_2 + 2\% \text{KCl}) + \text{BaO}$



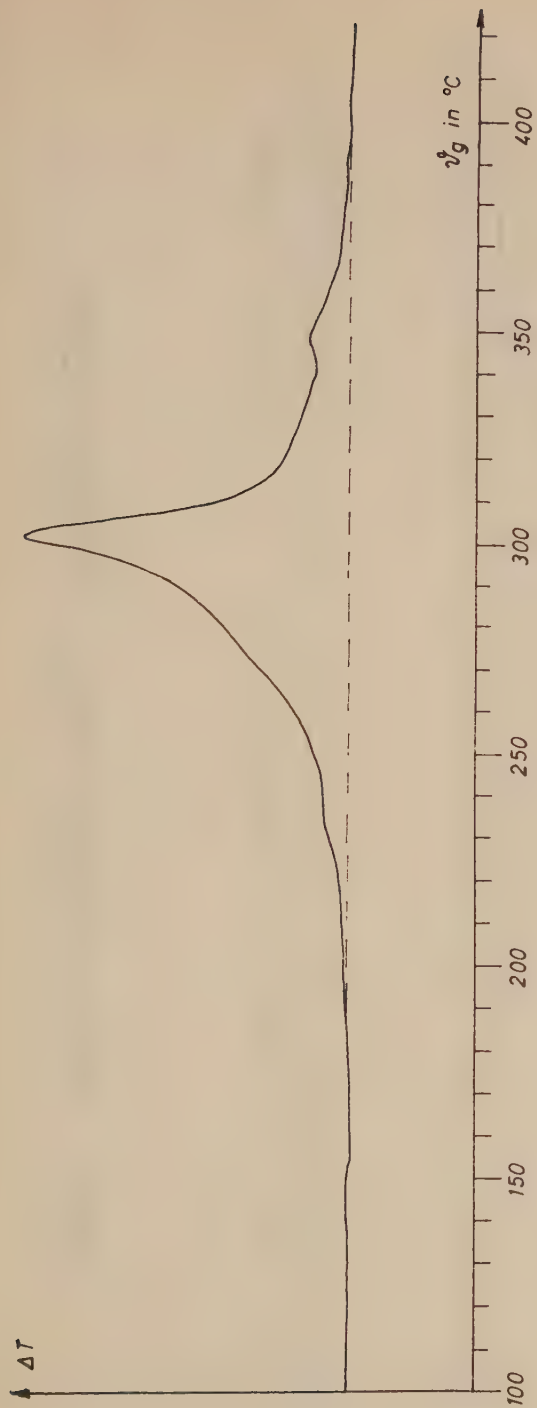
Blatt 4 DTA der Reaktion $(\text{PbCl}_2 + 3\% \text{ KCl}) + \text{BaO}$



Blatt 5 DTA der Reaktion $(\text{PbCl}_2 + 1\% \text{LaCl}_3) + \text{BaO}$

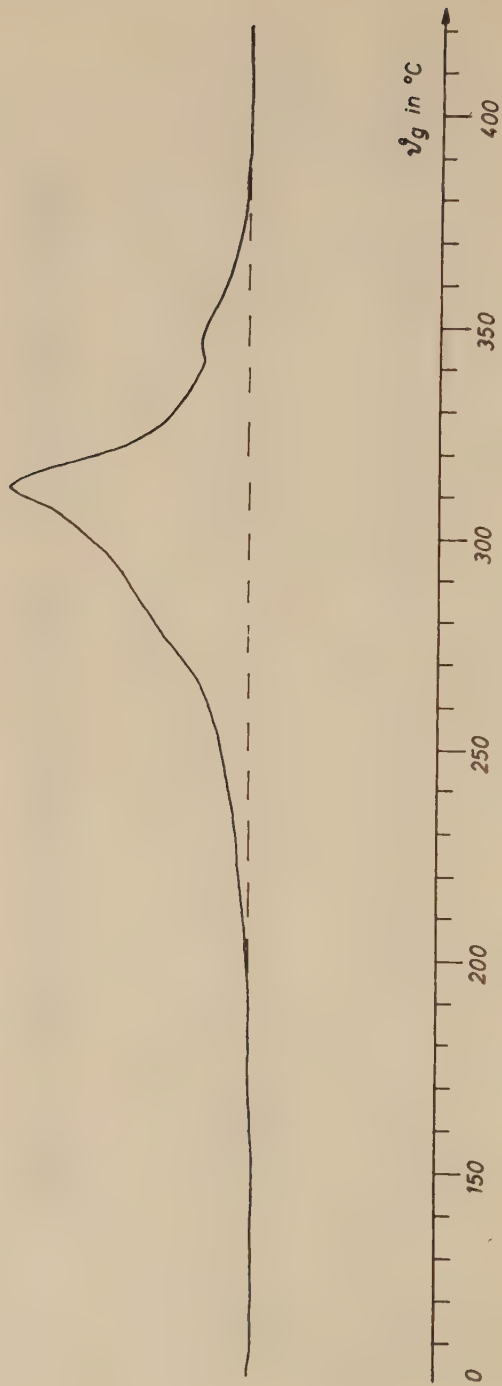


Blatt 6 DTA der Reaktion $(\text{PbCl}_2 + 2\% \text{LaCl}_3) + \text{BaO}$

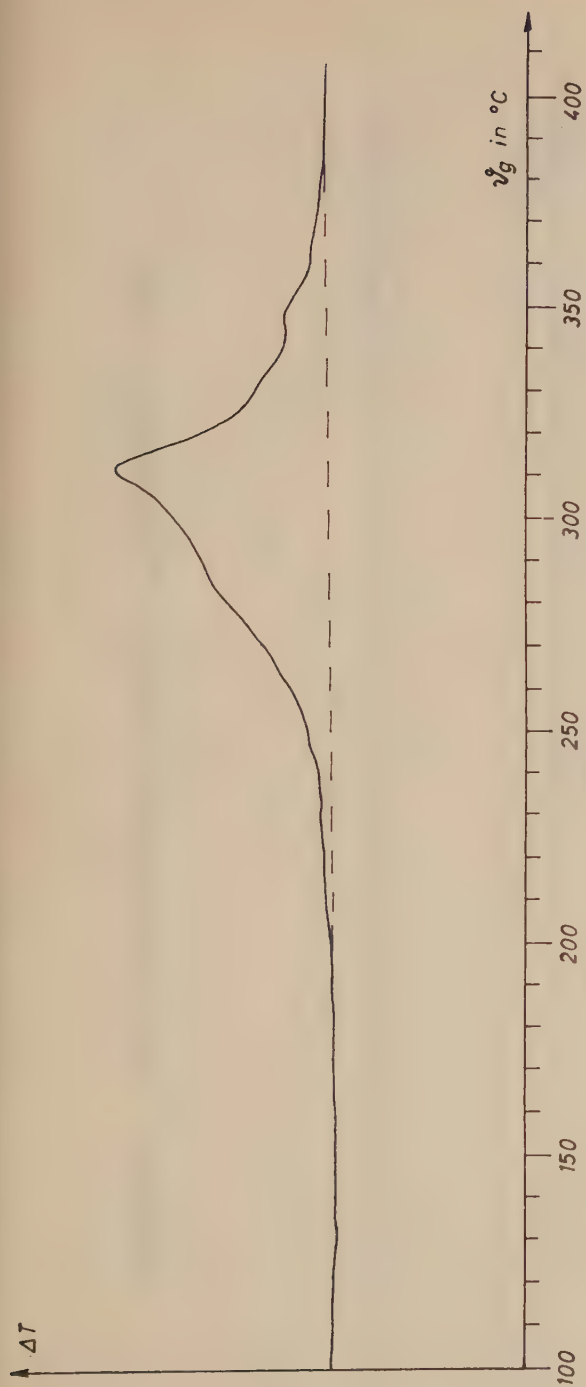


Blatt 7 DTA der Reaktion $(\text{PbCl}_2 + 3\% \text{LaCl}_3) + \text{BaO}$

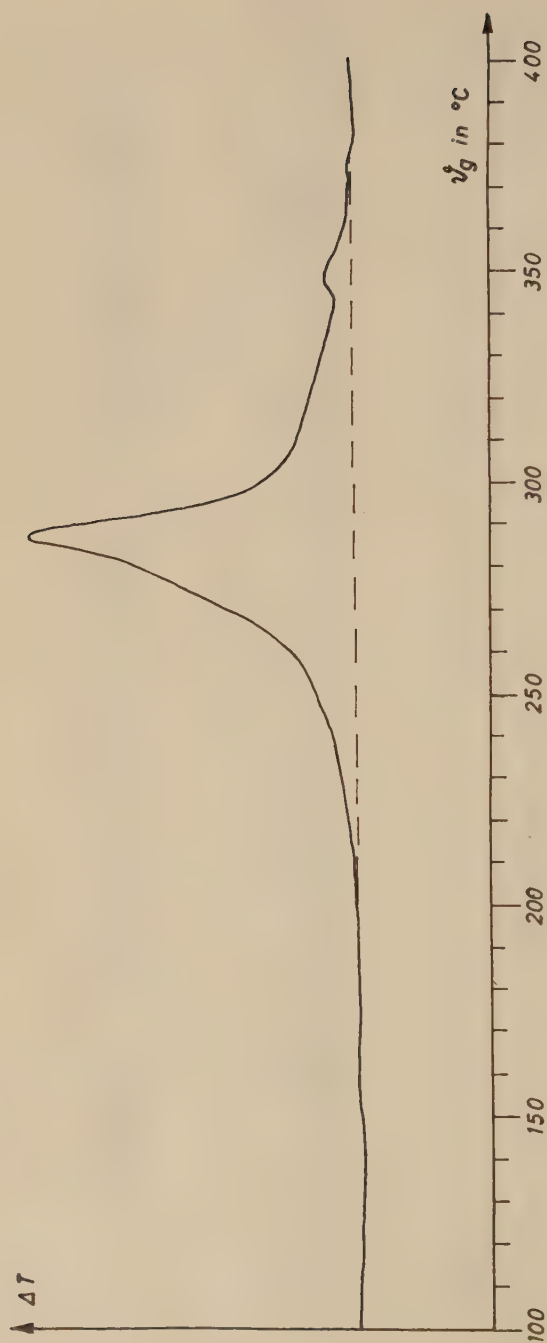
ΔT



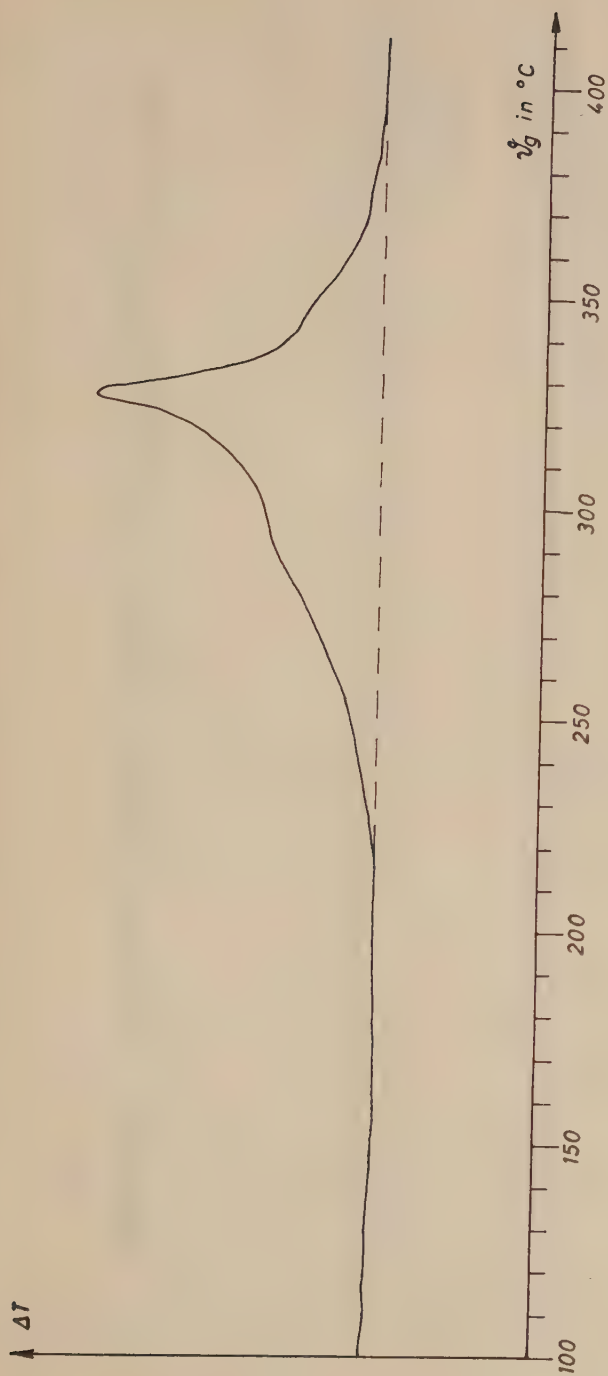
Blatt 8 DTA der Reaktion $(\text{PbCl}_2 + 2\% \text{PbS}) + \text{BaO}$



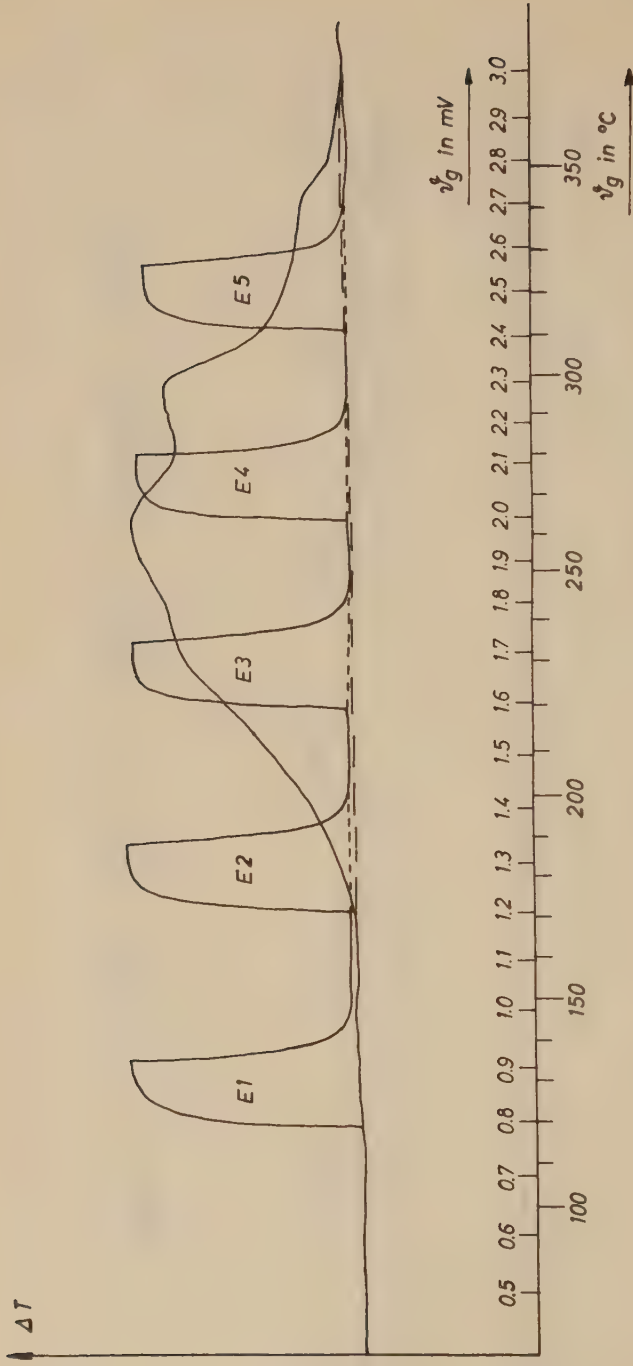
Blatt 9 DTA der Reaktion $(\text{PbCl}_2 + 2\% \text{PbSO}_4) + \text{BaO}$



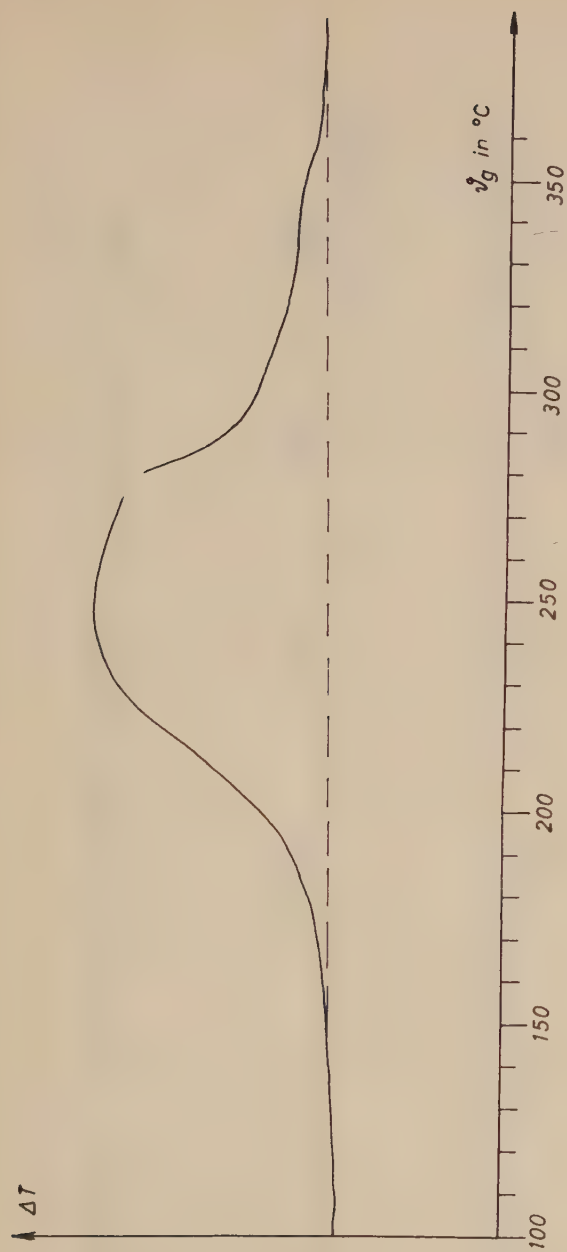
Blatt 10 DTA der Reaktion $(\text{PbCl}_2 + 1\% \text{ Pb}_3(\text{PO}_4)_2) + \text{BaO}$



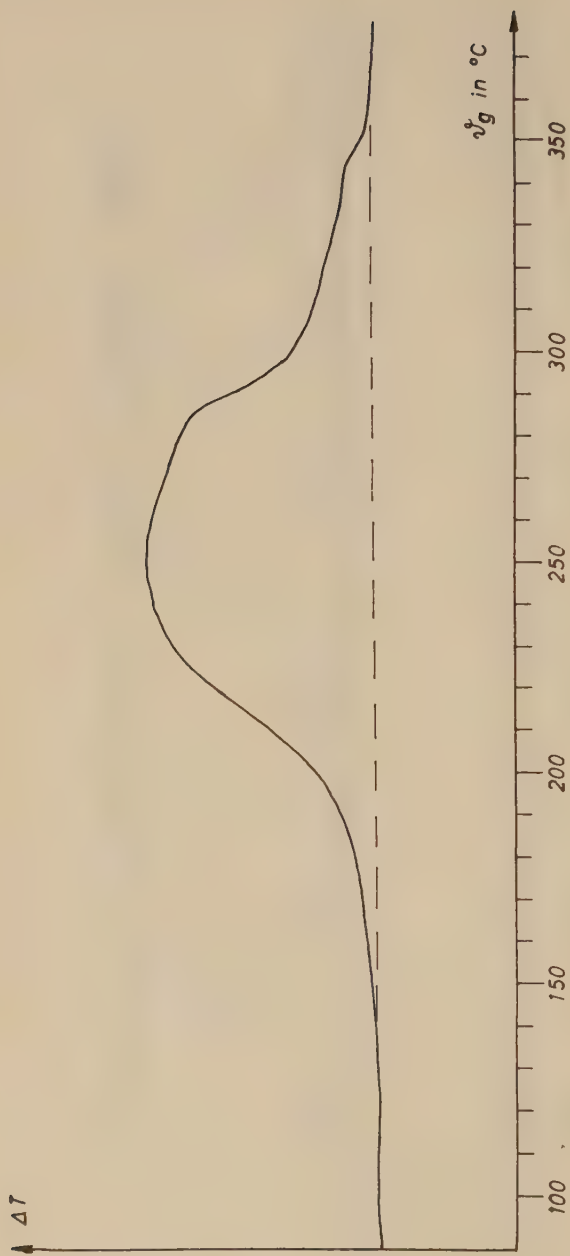
Blatt 11 DTA der Reaktion $(\text{PbCl}_2 + 1\% \text{BaCl}_2) + \text{BaO}$



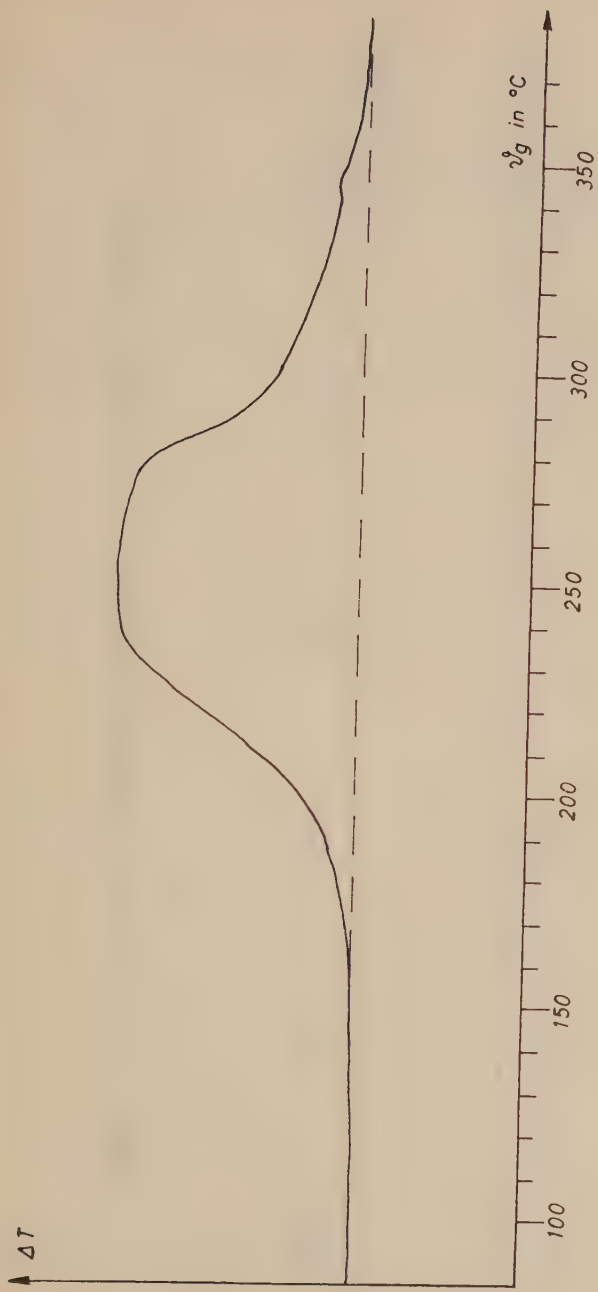
Blatt 12 DTA der Reaktion $2(\text{CuCl} + 0\% \text{ Fremdzusatz}) + \text{BaO}$



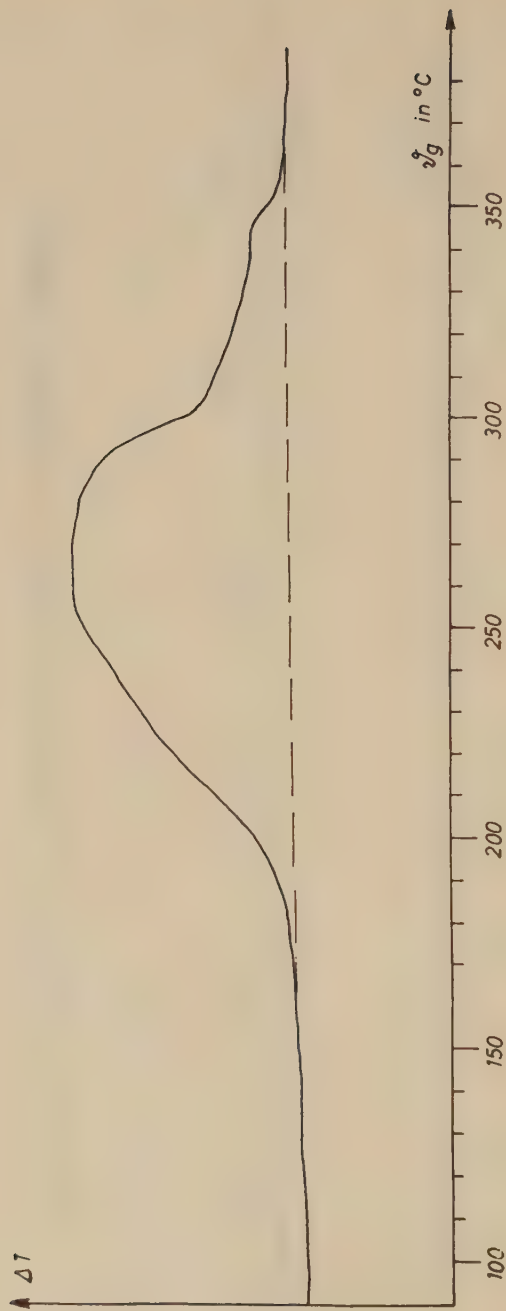
Blatt 13 DTA der Reaktion $2(\text{CuCl} + 1\% \text{AgCl}) + \text{BaO}$



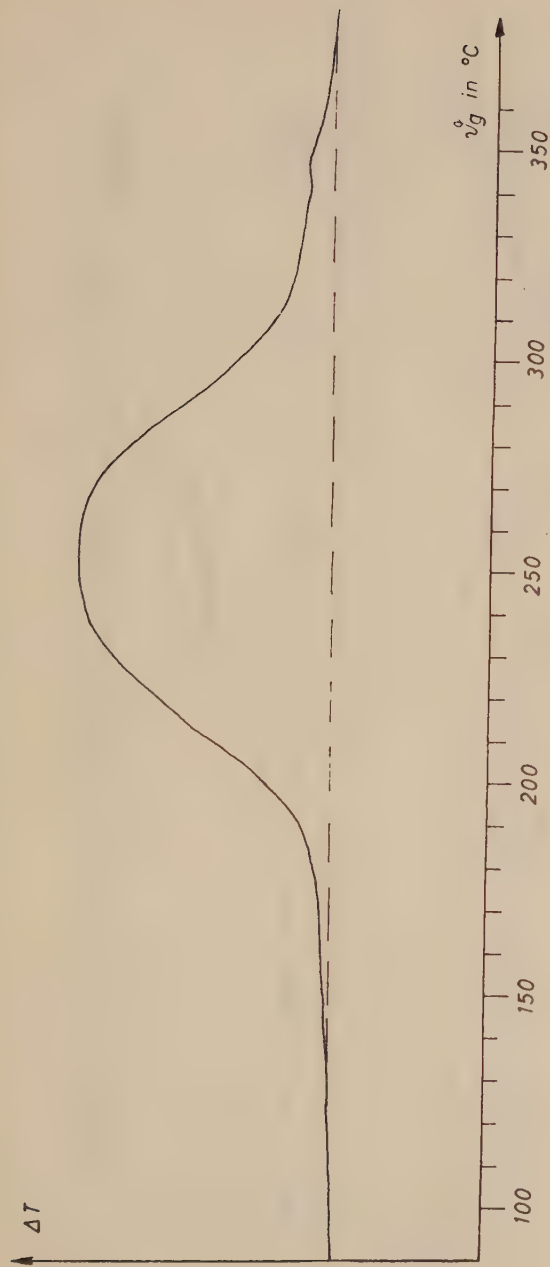
Blatt 14 DTA der Reaktion $2(\text{CuCl} + 1\% \text{ZnCl}_2) + \text{BaO}$



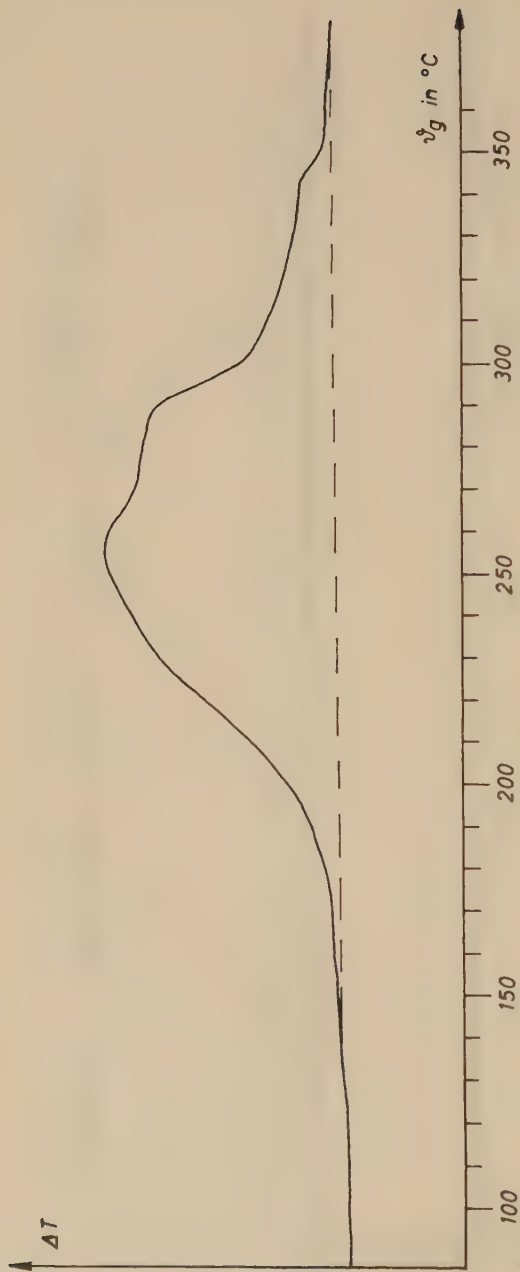
Blatt 15 DTA der Reaktion $2(\text{CuCl} + 1\% \text{AlCl}_3) + \text{BaO}$



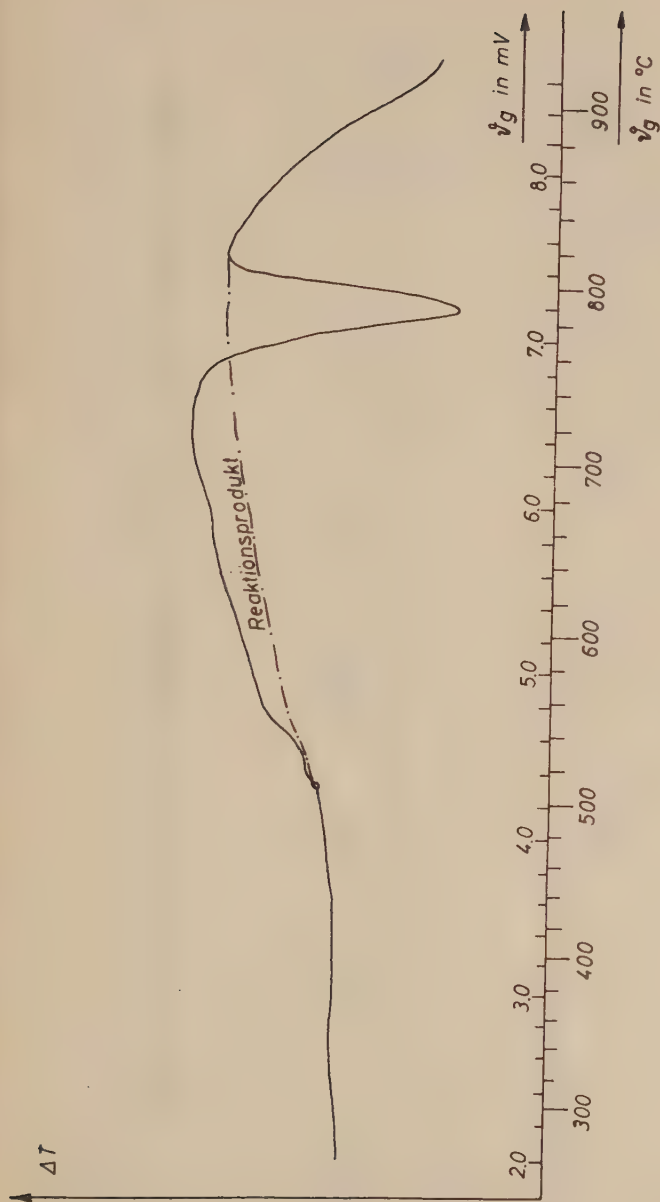
Blatt 16 DTA der Reaktion $2(\text{CuCl} + 2\% \text{AlCl}_3) + \text{BaO}$



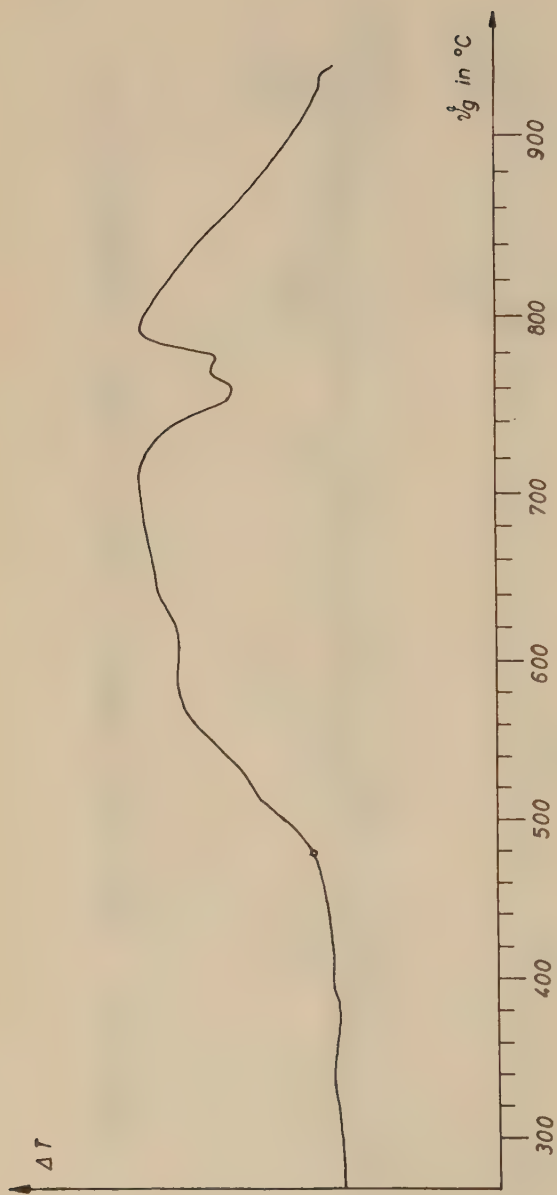
Blatt 17 DTA der Reaktion $2(\text{CuCl} + 1\% \text{Cu}_2\text{S}) + \text{BaO}$



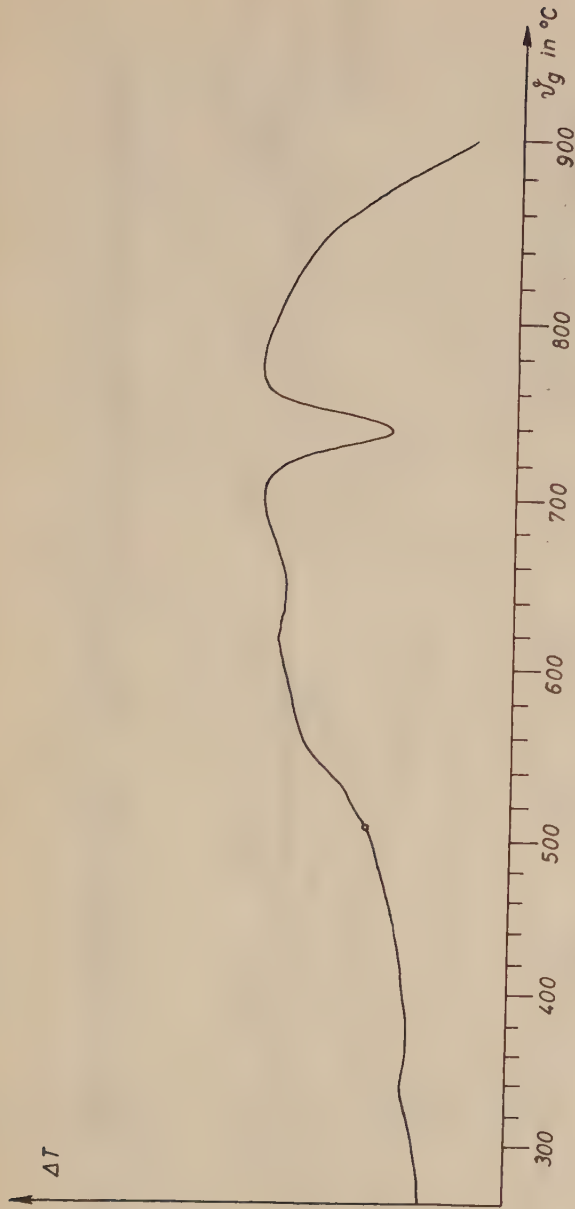
Blatt 18 DTA der Reaktion $2(\text{CuCl} + 1\% \text{ Cu}_3\text{P}) + \text{BaO}$



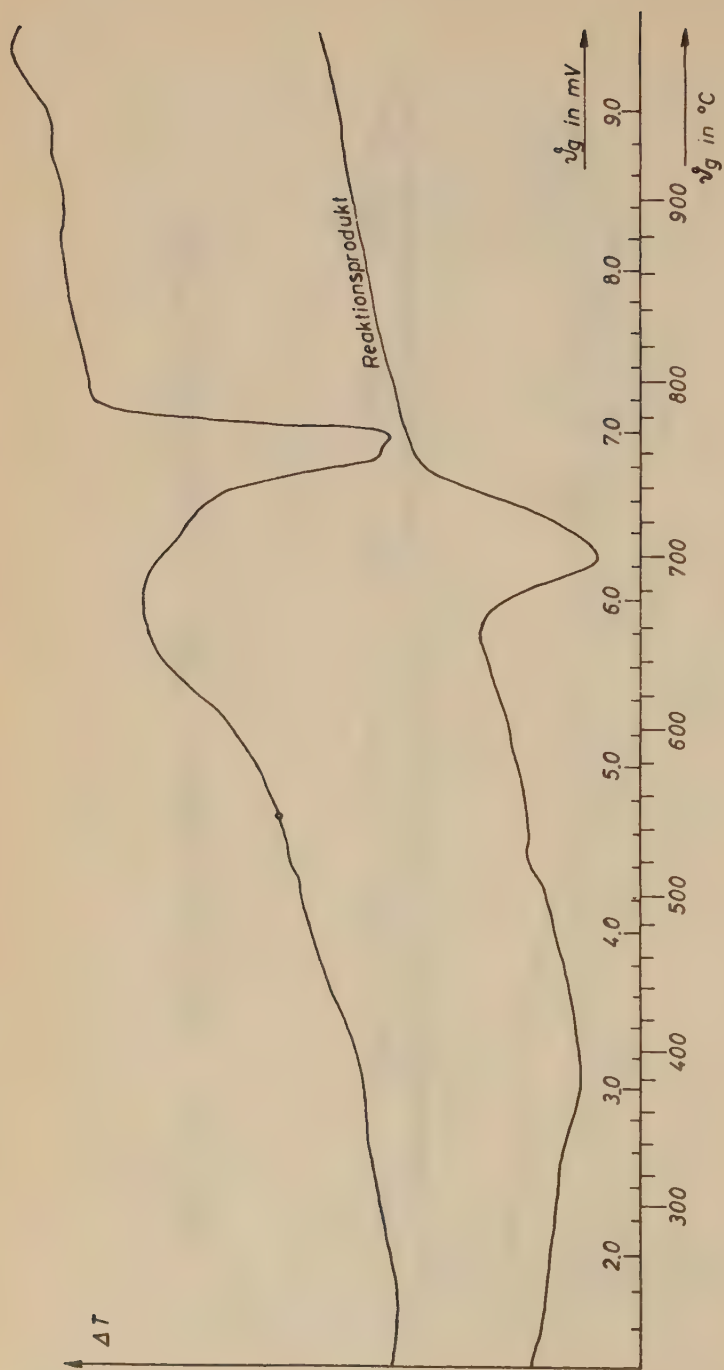
Blatt 19 DTA der Reaktion $\text{ZnO} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{CuO}$



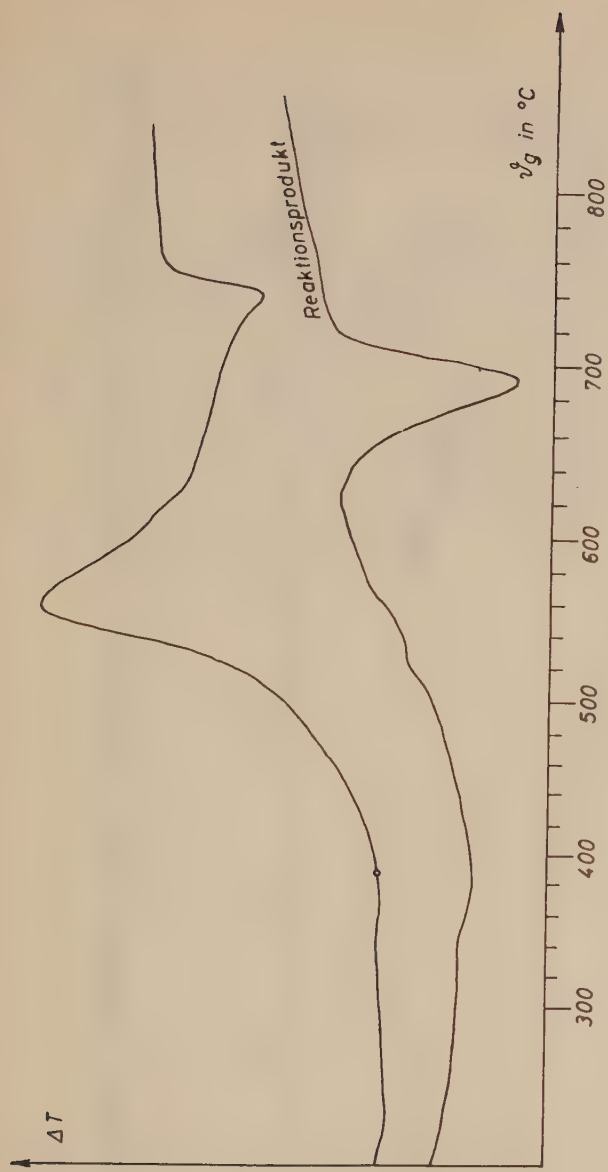
Blatt 20 DTA der Reaktion $\text{ZnO} + 1\% \text{Li}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$



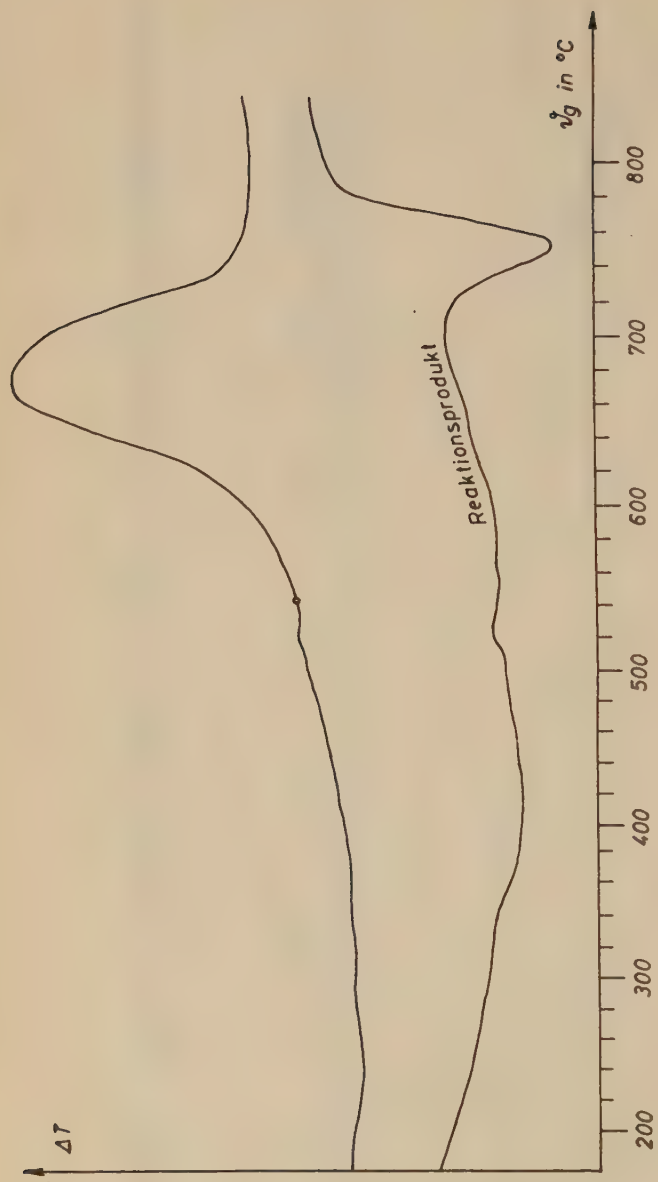
Blatt 21 DTA der Reaktion $\text{ZnO} + 1\% \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{CuSO}_4$



Blatt 22 DTA der Reaktion $\text{NiO} + \text{MoO}_3$ und des Reaktionsprodukts NiMoO_4



Blatt 23 DTA der Reaktion $(\text{NiO} + 1\% \text{Li}_2\text{O}) + \text{MoO}_3$ und des Reaktionsprodukts



Blatt 24 DTA der Reaktion $(\text{NiO} + 1\% \text{Cr}_2\text{O}_3) + \text{MoO}_3$ und des Reaktionsprodukts

L e b e n s l a u f

Am 23. Januar 1935 bin ich, Hans Leis, als Sohn des Amtsgerichtsrat Eugen Leis und seiner Ehefrau Gretchen, geb. Ammon, in Stadtsteinach Oberfranken geboren.

Die Volksschule besuchte ich in Fürth in Bayern und in Ludwigsstadt, die Oberrealschule in Fürth in Bayern und in Marktbreit am Main, wo ich 1954 die Reifeprüfung bestand. Nach einem einjährigen Industriepraktikum bei der Firma Rhode & Schwarz in München nahm ich im Winter 1955/56 das Studium der Physik an der Universität München auf. Die ersten Semester bis zum Vordiplom im Januar 1960 waren durch die Mithilfe beim Aufbau des Geschäftes meiner Mutter gekennzeichnet. Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab war ich seit Januar 1962 mit der Ausführung meiner Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München beschäftigt. Die Diplom-Hauptprüfung in Physik bestand ich im Dezember 1966.

